Série A, nº 4708
Nº d'ordre : 5556

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri VEYSSEYRE

1re THÈSE

Influence des conditions électriques sur la diffusion de l'hydrogène dans le fer et les aciers doux

2e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 15 février 1966 devant la Commission d'examen

MM. CHAUDRON Président

BENARD, BASTIEN } Examinateurs

ÉDITIONS MÉTAUX - 32, rue du Maréchal-Joffre - Saint-Germain-en-Laye (Yvelines)

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri VEYSSEYRE

1re THÈSE

Influence des conditions électriques sur la diffusion de l'hydrogène dans le fer et les aciers doux

2e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 15 février 1966 devant la Commission d'examen

MM. CHAUDRON Président

BENARD, BASTIEN } Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITÉ DE PARIS

Faculté des Sciences de Paris

PROFESSEURS

Doyen ..... **M. ZAMANSKY**

MM.	PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
	GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.
	PRÉVOST	T	Chimie organique.
	WYART	T	Minéralogie et cristallogr.
	TEISSIER	T	Zoologie.
	AUGER P. ..	T	Physique quantique et relativité.
	MONNIER	T	Physiologie générale.
	PIVETEAU	T	Paléontologie.
	ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
	CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
	LAFFITTE	T	Chimie générale.
	N...	T	Géométrie supérieure.
	COULOMB	T	Physique du globe.
Mlle	COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
MM.	CHRÉTIEN ..	T	Chimie minérale.
	BOCQUET	T	Zoologie.
	KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
	EPHRUSSI ..	T	Génétique.
	GAUTHERET ..	T	Biologie végétale (C.P.E.M.)
	LUCAS R.	T	Recherches physiques.
	THOMAS A. ..	T	Biologie cellulaire.
	MORAND M. ..	T	Enseignement de physique.
	SOLEILLET ..	T	Physique (C.P.E.M.)
	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
	DRACH P.....	T	Zoologie.
	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
	GALLIEN	T	Embryologie.
	EICHHORN ..	T	Botanique.
	DE CUGNAC ..	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle	CAUCHOIS ..	T	Chimie physique.
MM.	THELLIER ..	T	Physique du globe.
	PONCIN	T	Mécanique générale.
	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
	QUELET	T	Chimie organique.
	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
	CHAMPETIER..	T	Chimie macromoléculaire.
	CUVILLIER ..	T	Micropaléontologie.
	JUNG	T	Géologie.
	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
	DESTOUCHES..	T	Théories physiques
	AMIEL	T	Chimie générale.
MM.	HOCART	T	Minéralogie et cristallogr.
	MATHIEU J.-P.	T	Physique optique.
	COUTEAUX ..	T	Cytologie.
	CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie.
	FELDMANN ..	T	Biologie végétale marine.
	JOST	T	Physiologie comparée.
	FORTET	T	Calcul de probabilités et physique mathématique.
	SCHWARTZ ..	T	Calcul différentiel et intégral.
	CHOUARD ..	T	Physiologie végétale.
	MALAVARD ..	T	Aviation (techn. aéronaut.)
	BRELOT	T	Analyse supérieure.
	NORMANT ..	T	Synthèse organique.
	BENARD	T	Chimie appliquée.
	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
	SOULAIRAC ..	T	Psychophysiologie.
	ULRICH	T	Physiologie végét. appliquée.
	KIRRMANN ..	T	Théories chimiques.
	CHADEFAUD ..	T	Botanique.
Mlle	LE BRETON ..	T	Physiologie de la nutrition.
MM.	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLERS ..	T	Anatomie et histologie comparées.
	EHRESMANN ..	T	Topologie algébrique.
	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
	GLANGEAUD ..	T	Géographie physique et géologie dynamique.
	DODEMENT ..	T	Mathématiques (M.G.P.).
	PISOT	T	Techn. math. de la physique
	ROCH (E.) ..	T	Géologie.
	SCHATZMANN..	T	Astrophysique.
	TERMIER	T	Géologie générale.
	ZAMANSKY ..	T	Mathématiques générales.
	LENNUIER ..	T	Physique (M.G.P.).
	ROUTHIER ..	T	Géologie appliquée.
Mme	TONNELAT ..	T	Physique théorique.
MM.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
	SOUCHAY	T	Chimie générale
	AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
	BRUSSET	T	Chimie systématique.
	M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies
Mmes	CHAIX	T	Chimie biologique.
	HUREL-PY ..	T	Biologie végétale (C.P.E.M.).
MM.	PANNETIER ..	T	Chimie générale I.
	BRUN	T	Mécanique théorique des fluides I.

Mmes	DUBREIL	T	Mathématiques (agrégation).
	LELONG	T	Mathématiques II (E.N.S.).
MM.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
	COTTE	T	Physique électricité.
	DUBOIS J. E.	T	Chimie organique physique.
	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
	OLMER	T	Energétique générale.
	GAUTHIER ..	T	Mécanique appliquée.
	BARCHEWITZ .	T	Chimie physique.
	BROSSEL	T	Physique atomique.
	BUSER	T	Physiologie comparée.
	CAMUS	T	Physiologie végétale.
	CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie.
	POSSOMPES ..	T	Zoologie.
	PULLMANN ..	T	Chimie quantique.
	TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité
	VILLE	T	Econométrie.
	WILLEMART ..	T	Chimie (C.P.E.M.).
	FREYMANN ..	T	Recherches physiques.
	ROLLET	T	Chimie minérale.
Mlle	JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
MM.	CHEVALLEY ..	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
	GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
	LUCAS G. ..	T	Géologie.
	ALLARD	T	Chimie physique.
	BERTHELOT ..	T	Physique des particules fondamentales.
	BRICARD	T	Météorologie.
Mme	ALBE-FESSARD	T	Psycho-physiologie.
MM.	JULIA M.	T	Etude des molécules naturelles complexes.
	MAGAT	T	Physico-chim. des rayonnements.
Mlle	QUINTIN	T	Electrochimie.
MM.	MONOD	T	Chimie du métabolisme.
	DE POSSEL ..	T	Analyse numérique.
	CHARLOT	T	Chimie analytique.
	CHATELET M.	T	Chimie (C.P.E.M.).
	MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).
	BOUISSIÈRES	T	Radiochimie.
Mme	COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique.
MM.	FRANC	T	Biologie animale (C.P.E.M.).
	SCHNELL	T	Botanique tropicale.
	STOLKOWSKI	T	Physiologie générale.
	ACHER	T	Chimie biologique.
	BAUDOIN	T	Biologie animale (C.P.E.M.).
	BEAUMONT ..		Biologie animale (S.P.C.N.).
	BLAMONT		Géophysique ionosphère.
	BOURREAU ..	T	Botanique
	CURIE D. ..		Physique (M.G.P.).
	DURANT-DELGA	T	Géologie
	HELLER	T	Physiologie végétale.
	TORTRAT	T	Calcul des probabilités.
	CAILLEUX ..	T	Géologie (S.P.C.N.).
	MAGNAN		Physique électricité.
	DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire.
Mlle	FOURCROY ..		Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mme	CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
Mlle	VEIL	T	Physiologie générale.
MM.	LWOFF	T	Microbiologie.
	SIESTRUNCK..	T	Méc. phys. et expérimentale.
	CABANNES ..	T	Mécanique générale.
	CAIRE		Géographie phys. et géol. dynamique.
	COMOLET		Mécanique des fluides.
	DELLOUE	T	Physique de l'exosphère.
	HOUILLON ..		Biologie animale C.P.E.M.
	OLIVIER		Anthropologie.
	SAMUEL	T	Mathématiques (E.N.S. Jeunes filles).
	THIRY	T	Mécanique céleste.
	ABELES	T	Physique S.P.C.N.
	AMAT	T	Thermodynamique.
	AUBOIN	T	Géologie.
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radioactivité.
MM.	BOUGIS		Biologie végétale marine (Villefranche-sur-Mer).
	RIGAUDY	T	Chimie S.P.C.N.
	COLLONGUES..		Chimie C.P.E.M.
	DUBERT		Biochimie.
	NOZIÉRES ..		Physique générale.
	CADIOT		Chimie organique.
	IVANOFF		Océanographie physique.
	FRANÇOIS ..		Zoologie.
	TALBOT		Génie chimique.
Mme	NOUGARÈDE ..		Botanique.
MM.	BRUHAT	T	Mathématiques M.P.C.
	FOURNET		Electricité générale.
	DEHEUVELS ..	T	Mathématique propédeutique
	FURON	T	Géologie S.P.C.N.
Mme	GANS	T	Génétique.
MM.	GENEVES		Biologie végétale C.P.E.M.
	HUPE	T	Pétrographie.
	HOLLANDE ..	T	Biologie générale.
	LIONS	T	Analyse numérique.
	MAITTE	T	Chimie organique.
	NICOLAS		Géologie appliquée.
	PANIGEL		Biologie générale.
	RAVIER		Pétrographie.
	MOREL F. ..	T	Physiologie comparée.
	ROSEAU	T	Mécan. théorique des fluides.
	ROUBINE	T	Electronique E.S.E.
	SILBER	T	Chimie C.P.E.M.
	UEBERSFELD ..	T	Electronique.
	YVON	T	Théories Physiques.
	HERVÉ	T	Mathématiques.
Mme	PECKER-WIMEL	T	Astrophysique.
MM.	BALKANSKI ..		Physique M.P.C.
	LE CORRE ..	T	Electricité.
	NATAF	T	Physique nucléaire et radioactivité
	ECHALIER ..		Biologie animale C.P.E.M.
	BARRAUD		Physique C.P.E.M.
	DARS		Géologie structurale et appliquée.
	CAMEFORT ..	T	Botanique (agrégation).
	VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle.
	SIGWALT	T	Chimie S.P.C.N.
	BLAQUIÈRE ..		Electronique
	BARUCH		Physique propédeutique.
	ARNOUS	T	Physique théorique.
	SLONIMSKI ..		Génétique.
	MALLIAVIN ..	T	Mathématiques propédeutique

MM.	Gaudemar ..		Chimie propédeutique.
	Brousse	T	Mécanique théorique.
	Rosch	T	Astronomie.
	Guy	T	Physique expérimentale.
	Lazard		Mathématiques M.P.C.
	Morel P. ..		Physique M.P.C.
	Arsac		Programmation.
	Lefebvre ..		Chimie M.P.C.
	Bok		Physique propédeutique.
	Chapeville..		Biochimie.
	Benoit		Physique C.P.E.M.
	Rio		Chimie C.P.E.M.
	Jauzein		Géologie E.N.S.
	Prevost G...		Biologie végétale C.P.E.M.
	Favard P. ..		Biologie animale C.P.E.M.
Mme	Charniaux-Cotton		Evolution des êtres organisés.
Mlle	Ficini		Chimie C.P.E.M.
MM.	Lequeux		Astronomie.
	Cohen Tannoudji		Physique atomique.
MM.	Tavernier ..		Physique C.P.E.M.
	Durand M...		Biologie animale S.P.C.N.
	Pascaud		Physiologie.
Mme	Petit		Biologie animale C.P.E.M.
MM.	Cagnac		Physique agrégation.
	Falk-Vairant		Physique nucléaire.
	Krasner	T	Mathématiques.
	Benzecri ..	T	Statistiques.
	Vinh Mau ..		Physique M.G.P.
	Duquesnes ..		Physique C.P.E.M.
	Schutzenberger		Programmation.
	Tremillon ..		Chimie M.P.C.
	Fayard		Chimie M.P.C.
	Buvet		Chimie C.P.E.M.
	Authier		Physique M.P.C.
	Picinbono ..	T	Physique C.P.E.M.
	Bonnefille..		Electrotechnique.
Mme	Puyseux Dao		Biologie végétale.

Secrétaire général ..... R. Poullain.

UNIVERSITÉ DE PARIS

Faculté des Sciences d'Orsay

PROFESSEURS

MM.	Mangenot G.	T	Biologie végétale.
	Jacquinot P.	T	Optique.
	Guinier A...	T	Electricité et physique des solides.
	Grivet P. ..	T	Electronique.
	Blanc-Lapierre A...	T	Accélérateur linéaire.
	L'Héritier P.	T	Génétique des virus.
	Lemée G.....	T	Ecologie végétale.
	Moyse A. ..	T	Physiologie végétale.
	Dode M.	T	Chimie thermodynamique.
	Deny J.	T	Mathématiques.
	Rivière A. ..	T	Géologie générale et sédimentologie.
	Michel A. ..	T	Chimie minérale.
	May R.	T	Anatomie comparée.
	Delange H...	T	Mathématiques.
	Chapelle J...	T	Physique expérimentale.
	Lacombe P. ..	T	Métallurgie.
	Benoît P. ..	T	Physiologie générale.
	Guinochet J.	T	Biologie végétale S.P.C.N.
	Néron A. ..	T	Mathématiques.
	Nozeran	T	Botanique approfondie.
	Castaing R...	T	Thermodynamique.
	Ellenberger	T	Géologie structurale.
	Lederer E. ..	T	Chimie biologique.
	Rizet J.	T	Génétique.
	Lender T. ..	T	Biologie animale S.P.C.N.
	Poitou G. ..	T	Mathématiques.
	Fréon P. ..	T	Chimie organique.
	Tonnelat ..	T	Biologie physico-chimique.
	Brunn Jan ..	T	Géologie historique.
	Jean M.	T	Physique nucléaire.
	Bergerard J.	T	Zoologie.
	Roger J.....	T	Paléontologie.
	Lefort M. ..	T	Chimie nucléaire
	Lagarrigue A.	T	Physique des hautes énergies.
	Jullien J. ..	T	Chimie structurale organique
	Arnulf A. ..	T	Optique.
	Rouault M...	T	Diffraction électronique.
	Maréchal A.	T	Optique théorique et appliquée.
	Mazet R. ..	T	Mécanique générale.
	David Serge..	T	Chimie agrégation.
	Guérin H. ..	T	Chimie des gaz et des combustibles.
	Lesieur L. ..	T	Mathématiques M.P.C. et algèbre.
	Kourganoff	T	Astronomie.
MM.	Arnoult P...	T	Physique électronique.
	Kahane J.-P.	T	Mathématiques.
	Brochard J.	T	Physique propédeutique.
Mme	Roizen	T	Physique C.P.E.M.
MM.	Bertein F. ..	T	Electronique.
	Malgrange B.	T	Mathématiques.
	Corabœuf E.	T	Physiologie animale.
	Friedel J. ..	T	Physique des solides.
	Chevaugeon J.	T	Cryptogamie.
	Meyer P. ..	T	Physique théorique et atomique.
	Lehmann P.	T	Accélérateur linéaire.
	Chabbal R.	T	Physique propédeutique.
	Delcroix J.M.	T	Physique des plasmas.
	Cerf J.	T	Mathématiques.
	D'Espagnat B.	T	Physique théorique.
	Schaeffer P.	T	Microbiologie.
	De Gennes P.	T	Physique des solides.
Mme	Martin N. ..		Physique propédeutique.
MM.	Gourdin M. ..		Physique théorique.
	Perez y Jorba		Physique propédeutique.
	Gorenflot E.		Biologie végétale S.P.C.N.
	Riou M.		Physique nucléaire.
	Brousse R. ..		Géologie S.P.C.N.
	Lioret C. ..		Physiologie végétale.
	Clauser H...		Chimie biologique.
	Jancovici B.		Physique atomique.
	Lurcat J. ..		Physique propédeutique.
	Le Berre J..		Entomologie.
	Lavorel J. ..		Biophysique.
	Perio P. ..		Physique propédeutique.
	Fetizon M. .		Stéréochimie.
	Chemla M...		Chimie des isotopes.
	Mazières C.		Chimie S.P.C.N.
	Vilkas M. ..		Chimie C.P.E.M.
	Blandin A...		Physique des solides.
	Brun G.		Génétique.
	Mercouroff .		Physique agrégation.
	André J. ..		Microscopie électronique.
	Chevallier F.		Physiologie animale.
Mlle	Marcou		Biologie cellulaire C.P.E.M.
MM.	Bourdu R. ..		Physiologie végétale.
	Berkaloff A.		Biologie animale C.P.E.M.
Mlle	Lefort M. ..		Biologie cellulaire C.P.E.M.
Mme	Lambert		Physique C.P.E.M.
MM.	Bizot J.-C...		Physique M.P.C.
	Guiraud J.P.		Mécanique.
	Labouesse B.		Chimie S.P.C.N.

AVANT-PROPOS

Ce travail m'a été proposé par M. le Professeur P. BASTIEN, directeur de la Recherche Scientifique à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures. Il a été effectué dans les laboratoires du Département de Physique des Métaux de l'Ecole Centrale avec l'appui de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie.

Je tiens à exprimer à M. le Professeur P. BASTIEN toute la profonde reconnaissance que je lui porte pour l'intérêt et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je prie M. le Professeur G. CHAUDRON, membre de l'Institut, qui a bien voulu présenter les principaux résultats de nos expériences à l'Académie des Sciences, d'agréer l'expression de ma respectueuse déférence.

M. le Professeur P. AZOU, chef du Département de Physique des Métaux, voudra bien accepter mes remerciements pour son aide toujours bienveillante et éclairée.

Je remercie aussi vivement l'Institut de Recherches de la Sidérurgie et ses directeurs, MM. ALLARD et DELBART, pour le soutien qu'ils m'ont apporté.

Que mes camarades de laboratoire, en particulier M. J. PLUSQUELLEC, chef de travaux, et le personnel de l'Ecole Centrale, trouvent ici l'expression de ma gratitude pour leur concours généreux.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544317_0030

A MES PARENTS

A MA FEMME

SOMMAIRE

Introduction Générale

Première Partie

DIFFUSION DE L'HYDROGENE
PENDANT LE CHARGEMENT CATHODIQUE

I. Introduction.

II. Description des appareils.

A) La cellule à électrolyse et sa régulation thermique.

B) L'ensemble de collection et de mesure.

C) Les circuits électriques et les enregistrements.

III. Etalonnage de l'appareil.

A) Volume V de l'enceinte dans laquelle est refoulé l'hydrogène.

B) Etalonnage de la jauge de Pirani.

C) Courbe caractéristique de fonctionnement de la platine réfrigérante.

IV. Etude de la diffusion radiale, dans un cylindre creux, à température constante.

A) Etude mathématique.

B) Technique expérimentale pour la détermination du coefficient de la diffusion à 25° de l'hydrogène dans un acier extra-doux.

C) Conclusion.

V. Détermination des paramètres de la diffusion D_o et ε et de l'énergie d'activation ε' du phénomène d'adsorption.

A) Introduction.

B) Etude mathématique correspondant à une variation de température par paliers.

C) Détermination des constantes D_o, ε et ε'.

D) Résultats expérimentaux et conclusion.

VI. Influence des variations et des arrêts du courant d'électrolyse.

A) Généralités.

B) Influence des variations du courant d'électrolyse.

C) Influence des arrêts du courant d'électrolyse.

VII. Conclusion.

Annexe de la première partie.

Deuxième Partie

DIFFUSION DE L'HYDROGENE
APRES LE CHARGEMENT CATHODIQUE

VIII. Introduction.

IX. Description des appareils et étalonnage.

X. Dégazage avec une montée en température linéaire.

A) Etude mathématique pour les cylindres.

B) Etude mathématique pour les sphères.

C) Détermination des paramètres de la diffusion D_o et ε.

XI. Recherche et utilisation d'un programme optimal de montée en température.

A) Introduction.

B) Recherche mathématique de ce programme.

C) Application aux cylindres.

D) Application aux sphères.

E) Résultats expérimentaux.

XII. Conclusion.

Troisième Partie

ETUDE THEORIQUE DE LA DIFFUSION

XIII. Mouvement au hasard dans la diffusion d'un interstitiel à l'intérieur d'un réseau métallique.

A) Introduction.

B) Flux de particules, diffusant suivant un mode interstitiel, dans un réseau métallique.

XIV. Diffusion d'un interstitiel dans une structure polycristalline, en l'absence de champ.

A) Probabilité pour qu'une particule diffusante ait une énergie supérieure à ε.

B) Détermination du coefficient de diffusion.

C) Comparaison du résultat théorique avec nos résultats expérimentaux obtenus par diffusion de l'hydrogène dans un acier extra-doux recuit.

D) Conclusion.

XV. Diffusion d'un interstitiel dans une structure polycristalline, en présence d'un champ électrique.

A) Flux d'interstitiel dans le sens du champ électrique.

B) Equation de la diffusion dans le sens du champ électrique.

Quatrième Partie

ACTION D'UN CHAMP ELECTRIQUE SUR LA DIFFUSION DE L'HYDROGENE

XVI. Introduction.

XVII. Action d'un champ électrique pendant le chargement cathodique.

A) Eprouvettes entièrement traversées par un courant électrique I.

B) Eprouvettes partiellement traversées par un courant électrique I.

XVIII. Action d'un champ électrique après le chargement cathodique.

Conclusions Générales.

Bibliographie.

Influence des conditions électriques sur la diffusion de l'hydrogène dans le fer et les aciers doux

par Henri VEYSSEYRE *

Introduction générale

La présence de l'hydrogène dans les métaux, en particulier dans le fer et les aciers, est connue depuis très longtemps [1]. Cependant, suivant la composition chimique du métal, son histoire thermique [2], le mode d'introduction de l'hydrogène [3 à 10] et la méthode de mesure du coefficient de diffusion [11 à 15], la valeur obtenue pour ce dernier est différente (fig. 1) [11 à 22].

On peut attribuer cette divergence des résultats aux diverses localisations possibles de l'hydrogène à l'intérieur du réseau et aux formes variées sous lesquelles il s'y trouve. En effet, dans les parties parfaites du réseau, l'hydrogène doit être sous la forme de proton libre diffusant facilement [23]; dans les lacunes et les dislocations, sous la forme de proton lié ne diffusant qu'assez difficilement à basse température [24]; et enfin, dans les défauts plus importants (assemblée de dislocations, vides à l'échelle microscopique ou macroscopique), sous la forme d'atome et éventuellement de molécule ne pouvant diffuser sous cet état [25 à 29].

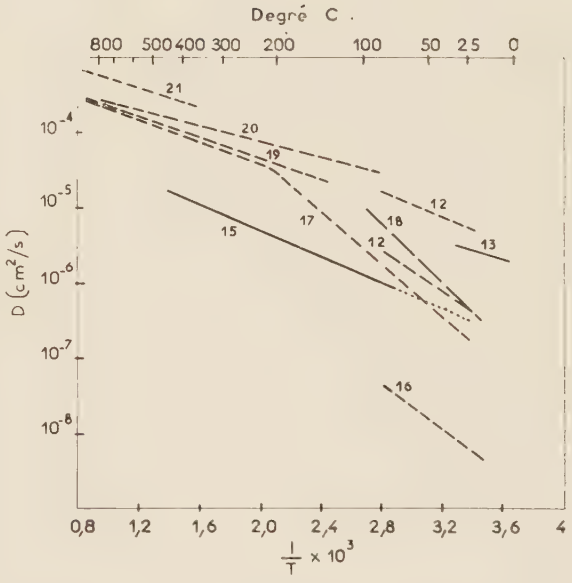


FIG. 1

Cœfficients de diffusion donnés par divers auteurs.

* Département de Recherches de Physique et de Physique des Métaux. Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Paris.

L'objet de notre étude est la détermination du coefficient de diffusion et de l'énergie d'activation dans un acier à faible teneur en carbone. L'introduction de l'hydrogène dans l'acier est réalisée par chargement cathodique avec une faible densité du courant d'électrolyse. Le phénomène de fragilisation créé par cette technique est ainsi réversible, c'est-à-dire qu'après le départ de l'hydrogène le métal recouvre ses propriétés initiales [30]. Les paramètres de la diffusion seront déterminés, soit pendant le chargement cathodique par l'étude des courbes de désorption au travers d'une paroi cylindrique, soit par dégazage, sous l'action d'une montée en température convenablement choisie, d'échantillons préalablement chargés.

Par ailleurs, l'influence des variations et des arrêts du courant d'électrolyse sera mise en évidence ainsi que celle de l'action d'un champ électrique.

Enfin, nous établirons, grâce à la statistique de Maxwell-Boltzmann, la relation théorique entre le coefficient de diffusion D, l'énergie d'activation correspondante ε et la température T.

PREMIERE PARTIE

Diffusion de l'hydrogène pendant le chargement cathodique

I. — INTRODUCTION

Afin d'étudier la diffusion de l'hydrogène pendant le chargement cathodique, nous avons construit deux appareils identiques destinés à collecter dans un ballon l'hydrogène ayant traversé une paroi d'acier. Cette paroi avait été choisie initialement plane, mais on lui préféra, par la suite, une paroi cylindrique permettant une meilleure détermination de la surface en contact avec l'électrolyte ainsi qu'une meilleure étanchéité au vide [31].

Nous avons ensuite mis au point une méthode expérimentale en vue de déterminer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'acier, pendant le chargement cathodique, à une température donnée [18], ainsi que l'énergie d'activation de ce phénomène de diffusion. L'influence de l'arrêt ou de la variation du courant d'électrolyse, sur la vitesse de désorption de l'hydrogène à la surface intérieure de tubes recuits ou écrouis préalablement, a été par ailleurs mise en évidence.

II. — DESCRIPTION DES APPAREILS

Ces appareils [31] comprennent :

A. Une cellule à électrolyse avec sa régulation thermique.

B. Un ensemble en verre, composé d'une pompe à diffusion à vapeur de mercure, d'un ballon de 10 litres et d'une jauge de Mac Leod, pour la collection et la mesure de l'hydrogène désorbé.

C. Des circuits électriques divers et des dispositifs d'enregistrement.

A) La cellule à électrolyse et sa régulation thermique (fig. 2)

1. La cellule à électrolyse.

Elle est composée d'un bac à électrolyse rempli d'une solution normale d'acide chlorhydrique et entouré d'un manchon chauffant. L'anode est en carbone spectroscopiquement pur et son contact avec le conducteur électrique d'amenée de courant est suffisamment éloigné de l'électrolyte pour qu'il n'y ait pas lieu de craindre une pollution de ce dernier par des ions métalliques provenant du conducteur et migrant par voie électrolytique à travers le graphite humide [32].

Un tube métallique (fer, acier doux, ...), fermé à une de ses extrémités, sert de cathode. L'hydrogène, produit électrolytiquement, qui arrive à sa surface extérieure n'est que très partiellement adsorbé (1 % environ, calculé pour nos conditions expérimentales). Cette faible quantité crée, à l'intérieur du métal, une zone de quelques paramètres de maille d'épaisseur (de l'ordre d'une dizaine d'angström) où la concentration en hydrogène sera désignée par C_o. A la surface interne du

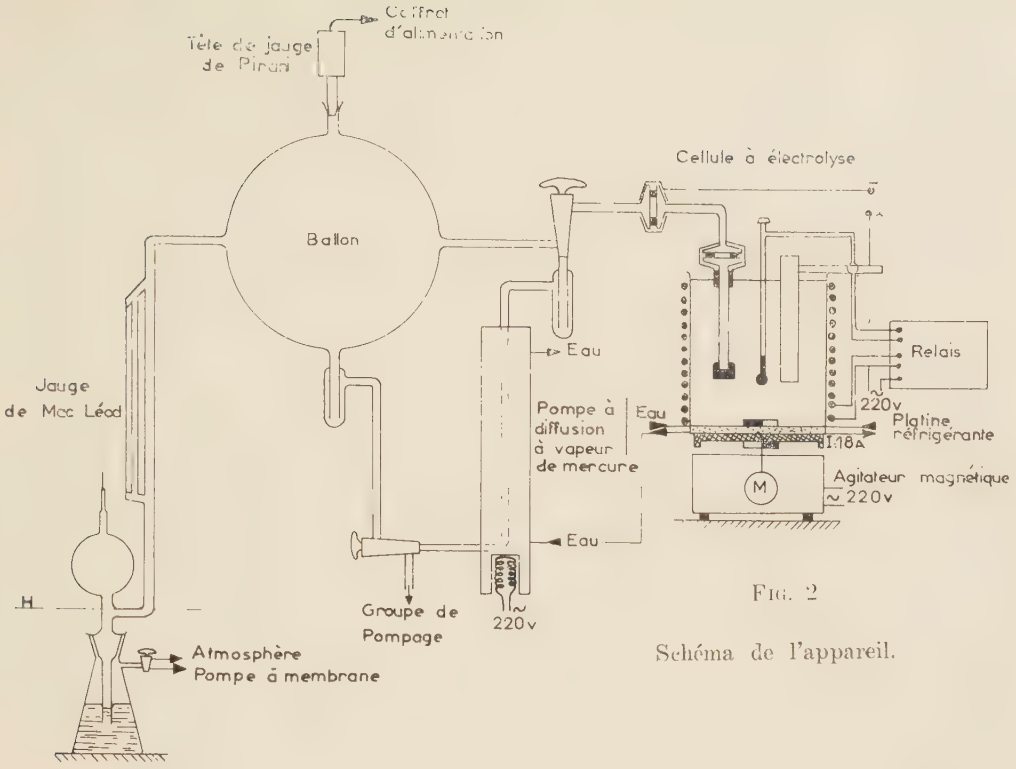


FIG. 2

Schéma de l'appareil.

tube, la concentration en hydrogène est constamment nulle, grâce à la pompe à diffusion à vapeur de mercure qui maintient à l'intérieur du tube une pression de 10^{-4} Torr. Il existe donc, dans le métal, un gradient de concentration entraînant une diffusion de l'hydrogène et une désorption à la surface intérieure du tube.

2. La régulation thermique.

La température du bain électrolytique, qui est aussi celle du tube jouant le rôle de cathode, peut être maintenue constante, à 0,5° près, pour des valeurs comprises entre 0° et 35°.

Un thermomètre à contact réglable, commandant un relais, permet d'établir ou de couper soit le courant de chauffage du bac électrolytique, soit celui d'alimentation d'une platine réfrigérante. Cette dernière est interposée entre un agitateur magnétique et le bac à électrolyse dont le fond extérieur a été rodé et graissé afin de réaliser un bon contact thermique. La platine réfrigérante utilisée fonctionne suivant le principe de l' « Effet Peltier ». Elle est composée de 18 éléments thermoélectriques identiques à celui représenté sur la figure 3. Le semi-conducteur de jonction entre les soudures chaudes et les soudures froides est en tellure de bismuth ($Bi_2 Te_3$) qui a un grand pouvoir thermoélectrique. Suivant son signe, nous avons affaire à un semi-conducteur du type (n) en N ou du type (p) en P. De ce fait, nous avons une transmission de calories de la face « froide » vers la face « chaude » où elles sont évacuées continuellement grâce à une circulation d'eau à la température ambiante. Une inversion du sens du courant permet d'obtenir le phénomène inverse par réchauffage de la face dite « froide ». Nous avons alors transformé la platine réfrigérante en platine chauffante, mais, le rendement étant faible, cette méthode n'a été qu'exceptionnellement utilisée.

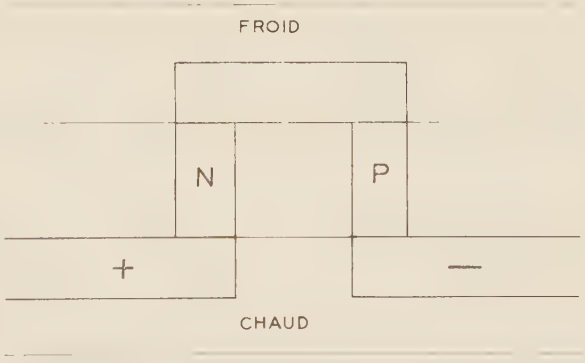


FIG. 3

Elément thermoélectrique à effet Peltier.

B) L'ensemble de collection et de mesure (fig. 2)

Une pompe à diffusion à vapeur de mercure refoule, dans un ballon sphérique de 10 litres de capacité, l'hydrogène qui a traversé la paroi du tube.

Une jauge de Mac Leod et une jauge de Pirani permettent respectivement de mesurer et d'indiquer la pression à l'intérieur de cette enceinte.

Deux pièges à air liquide, servant à condenser les vapeurs de mercure, sont disposés en amont et en aval de la pompe à diffusion. Cette dernière est reliée au reste de l'appareil par deux robinets à trois voies dont une axiale et deux radiales décalées suivant l'axe du robinet, et faisant entre elles un angle de 120°. La voie axiale, fixée sur la pompe à diffusion, peut être mise en communication avec les deux autres voies prises soit séparément, soit ensemble.

Un groupe de pompage, composé d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion à vapeur d'huile, permet d'obtenir un vide de 10^{-5} Torr dans l'ensemble de l'appareil, soit avant, soit en cours d'expérience si la pression dans le ballon dépasse la valeur maximale mesurable, avec une bonne précision, grâce à la jauge de Mac Leod (0,6 Torr).

Pour la construction de ces appareils, un soin tout particulier a été apporté afin de réduire à sa valeur minimale le temps de transfert de l'hydrogène de l'intérieur du tube métallique au ballon. Les raccords des différents éléments sont les plus courts possibles et leur diamètre intérieur est de 20 mm.

C) Les circuits électriques et les enregistrements (fig. 4)

1. Electrolyse.

Une, deux ou trois lampes fer-hydrogène (L_1, L_2 et L') à intensité constante sont utilisées afin de pouvoir réaliser, grâce aux lampes trouvées dans le commerce (0,25A, 0,30 A, 0,50 A, 0,65 A, 0,80 A et 1 A), toutes les intensités d'électrolyse *i*, de 0,05A en 0,05A, jusqu'à 1 A. Elles permettent d'obtenir une intensité presque constante pour des tensions à leurs bornes comprises entre 30 V et 70 V. Sur un enregistreur à 3 voies, on enregistre l'intensité d'électrolyse ainsi que la tension entre l'anode et la cathode.

2. Indicateur de pression.

Une tête de jauge de Pirani est montée sur le ballon sphérique au moyen d'un rodage cônique. L'enregistrement de la tension aux bornes du millivoltmètre du coffret d'alimentation est réalisé facilement comme le montre la figure 4.

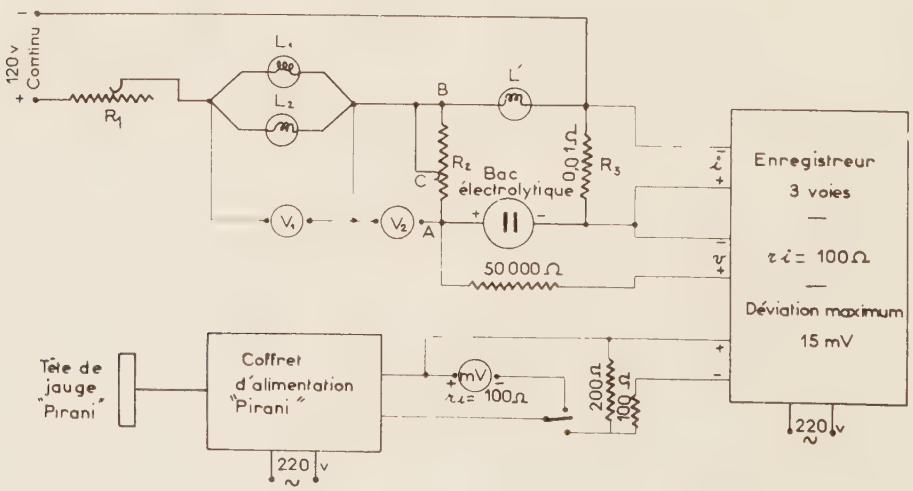


Fig. 4

Schéma électrique général.

III. — ETALONNAGE DE L'APPAREIL

A) Volume V de l'enceinte dans laquelle est refoulé l'hydrogène

Le volume V de l'enceinte dans laquelle est refoulé l'hydrogène comprend l'ensemble de l'appareil situé en aval de la pompe à diffusion à vapeur de mercure, le mercure dans la jauge de Mac Leod atteignant le plan H (fig. 2).

Pour le déterminer, il faut opérer avec des pièges à air liquide bien alimentés. On introduit des quantités connues d'hydrogène (v cm³ à la pression atmosphérique P_a) et on mesure les pressions P correspondantes au moyen de la jauge de Mac Leod. Le tracé de la courbe $P = f(v \cdot P_a)$ (fig. 5), nous donne sensiblement, dans la région des pressions utilisées, une droite de pente $\mu = \frac{1}{V}$ cm^{-3}.

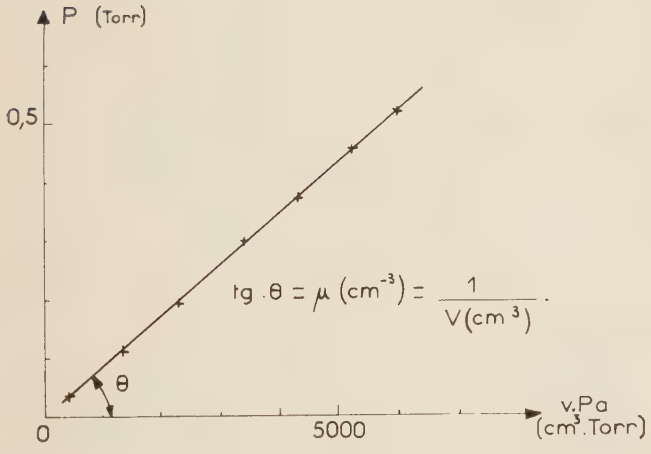


FIG. 5
Courbe d'étalonnage.

Cet étalonnage a été effectué avec de faibles variations de la quantité de mercure contenu dans la pompe à diffusion ainsi qu'avec des puissances de chauffage assez différentes. Etant donné les dimensions importantes du ballon, les résultats obtenus ont été sensiblement les mêmes pour les différents essais. Nous avons trouvé, pour les deux appareils, par la méthode des moindres carrés :

$V = 11\,700$ cm³ à 2 % près.

B) Etalonnage de la jauge de Pirani

L'étalonnage de la jauge de Pirani est effectué simultanément avec le précédent en traçant la courbe de la tension aux bornes du millivoltmètre, situé à l'intérieur du coffret d'alimentation de la jauge de Pirani, en fonction de la pression P mesurée à l'aide de la jauge de Mac Leod.

C) Courbe caractéristique de fonctionnement de la platine réfrigérante (fig. 6)

La température ambiante du local est constante, à 3° près, pour une variation de température extérieure de 40°. Par ailleurs, le bac à électrolyse est calorifugé et rempli d'une quantité constante (1,8 litre) d'une solution aqueuse à 10 % d'acide chlorhydrique. Par conséquent, les échanges thermiques, entre l'électrolyte à la température T_e et l'air ambiant à la température T_a, ne dépendent que de la différence ΔT entre ces deux températures : $\Delta T = T_a - T_e$.

Nous avons déterminé la courbe caractéristique du fonctionnement de la platine réfrigérante en portant, en abscisse, l'intensité I du courant continu traversant les éléments thermoélectriques et, en ordonnée, l'écart maximum ΔT obtenu à l'équilibre. De cette façon, la régulation de la température à une valeur $T_e = T_a - (\Delta T)'$ est facilitée par l'emploi d'un thermomètre à contact réglable commandant un relais qui coupe ou rétablit le courant de chauffage du bac électrolytique alors que la platine réfrigérante est traversée continuellement par un courant dont l'intensité est légèrement supérieure à I'.

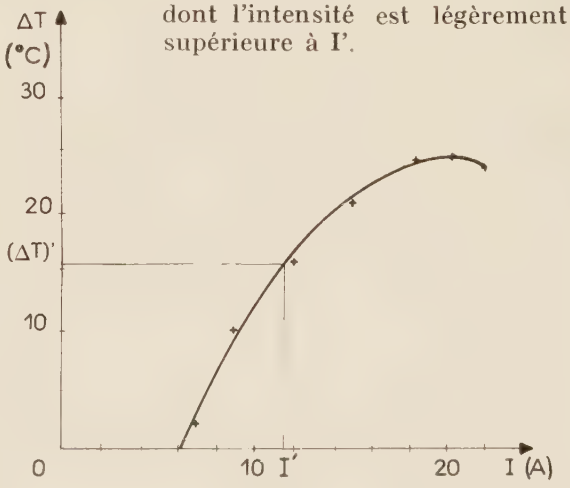


FIG. 6
Courbe caractéristique de la platine réfrigérante.

IV. — ETUDE DE LA DIFFUSION RADIALE DANS UN CYLINDRE CREUX A TEMPÉRATURE CONSTANTE

A) Etude mathématique

L'hydrogène diffuse dans le fer et les aciers extra-doux suivant un mode interstitiel [33 à 35], excluant donc, aux températures moyennes, la nécessité d'une diffusion mutuelle. Dans de telles conditions, il est possible à partir de l'équation de Fick (1) de définir, à une température donnée, un coefficient de diffusion D de l'hydrogène dans le fer [36], tel que :

$$Q = -D \frac{\partial C}{\partial n} \qquad (1)$$

Fig. 7

relation dans laquelle Q représente la quantité de gaz traversant normalement, pendant l'unité de temps, l'unité de surface équiconcentration de valeur C (exprimée en cm³ d'hydrogène à la pression atmosphérique, par cm³ de métal) et n, la coordonnée d'espace suivant la normale à la surface considérée.

Nous avons étudié la diffusion de l'hydrogène, au travers de la paroi latérale d'un tube dont les caractéristiques géométriques sont données sur la figure 7, et avons déterminé le volume $V(t)$ d'hydrogène désorbé au temps t. Grâce à l'équation de Fick (1), ce volume peut s'écrire :

$$V(t) = 2\pi bL \int_0^t D \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=b} dt \qquad (2)$$

Si nous supposons que D est une constante indépendante de la concentration et si nous supposons de plus que l'influence des extrémités du tube est négligeable (le rapport $\frac{L}{a}$ étant grand), la concentration $C = C(r, t)$ satisfait à l'équation de la diffusion (3) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right] \qquad (3)$$

1. Intégration de l'équation de la diffusion (3).

Les conditions initiales sont :

$C = 0$ pour $t = o$, $\forall\, r \in [b, a[$

et les conditions aux limites sont :

$$\left.\begin{array}{l} C = C_o \text{ pour } r = a \\ C = 0 \text{ pour } r = b \end{array}\right\} \forall\, t \geqslant 0$$

L'équation de la diffusion (3) étant à variables séparées, cherchons une solution de la forme :

$$C(r, t) = f(r) \cdot g(t)$$

L'équation aux dérivées partielles (3) s'écrit alors :

$$\frac{g'(t)}{g(t)} = D\left[\frac{f''(r)}{f(r)} + \frac{1}{r}\frac{f'(r)}{f(r)}\right] = -D\alpha^2 \qquad (4)$$

où α est une constante positive ou nulle.

Deux cas sont donc à considérer :

a) $\alpha = 0$

La solution obtenue :

$$C(r) = A \operatorname{Log} r + B \qquad (5)$$

ne dépend pas du temps et correspond donc à l'état des concentrations en régime permanent.

b) $\alpha \neq 0$

Les solutions des deux équations différentielles (4) nous conduisent, pour une valeur de α, à la solution (6) de l'équation (3).

$$C_\alpha(r, t) = \exp(-D\alpha^2 t) \times [\lambda_\alpha J_o(r\alpha) + \mu_\alpha Y_o(r\alpha)] \qquad (6)$$

Dans cette expression, $J_o(r\alpha)$ et $Y_o(r\alpha)$ sont les fonctions de Bessel d'ordre zéro et respectivement de première et deuxième espèce. Ces deux fonctions sont linéairement indépendantes [48], car leur wronskien W_o est différent de zéro :

$$W_o[J_o(r\alpha), Y_o(r\alpha)] = \begin{vmatrix} J_o(r\alpha) & Y_o(r\alpha) \\ J_o'(r\alpha) & Y_o'(r\alpha) \end{vmatrix} = \frac{2}{\pi r \alpha}$$

Par ailleurs, $Y_o(r\alpha)$ est toujours définie puisque dans le cas présent r n'est jamais nul. Enfin, λ_α et μ_α sont deux constantes d'intégration. La solution générale de l'équation de la diffusion (3) est donc :

$$C(r, t) = A \operatorname{Log} r + B + \sum_{\alpha \neq 0} \exp(-D\alpha^2 t)\,[\lambda_\alpha J_o(r\alpha) + \mu_\alpha Y_o(r\alpha)] \qquad (7)$$

Les conditions aux limites nous donnent les deux couples de relations :

$$\left\{\begin{array}{l} A \operatorname{Log} a + B = C_o \\ A \operatorname{Log} b + B = 0 \end{array}\right. \qquad (8)$$

$$\left\{\begin{array}{l} \lambda_\alpha J_o(a\alpha) + \mu_\alpha Y_o(a\alpha) = 0 \\ \lambda_\alpha J_o(b\alpha) + \mu_\alpha Y_o(b\alpha) = 0 \end{array}\right. \qquad (9)$$

Le système (8) admet pour solution :

$$A = \frac{C_o}{\operatorname{Log}\frac{a}{b}} \qquad \text{et} \qquad B = -C_o \frac{\operatorname{Log} b}{\operatorname{Log}\frac{a}{b}}$$

Quant au système (9), pour qu'il admette une solution non nulle en λ_α et μ_α, il faut que son déterminant soit nul, ce qui conduit à la relation :

$$J_o(a\alpha)\, Y_o(b\alpha) - J_o(b\alpha)\, Y_o(a\alpha) = 0 \qquad (10)$$

Les valeurs de α possibles sont les racines de cette équation.

En conséquence, la solution (7) de l'équation de la diffusion (3) peut s'écrire :

$$C(r,t) = C_o \frac{\operatorname{Log}\frac{r}{b}}{\operatorname{Log}\frac{a}{b}} + \sum_i A_i U_o(r\alpha_i) \exp(-D\alpha_i^2 t) \qquad (11)$$

avec :

$$U_o(r\alpha_i) = J_o(r\alpha_i) Y_o(a\alpha_i) - J_o(a\alpha_i)\, Y_o(r\alpha_i) \qquad (12)$$

α_i désignant la i^e racine positive de

$$U_o(b\alpha) = 0 \qquad (10)$$

Les constantes A_i se déterminent par la condition initiale qui s'écrit :

$$A_i U_o(r\alpha_i) = -C_o \frac{\operatorname{Log}\frac{r}{b}}{\operatorname{Log}\frac{a}{b}} \qquad (13)$$

Or, dans des traités d'analyse sur les fonctions de Bessel, ou des ouvrages spécialisés dans les études de diffusion ou de conduction calorifique [37], on trouve les quatre relations (14) :

$$\left.\begin{array}{l} \displaystyle\int_a^b r\, U_o^2(r\alpha_i)\, dr = \frac{2\,[J_o^2(b\alpha_i) - J_o^2(a\alpha_i)]}{\pi^2 \alpha_i^2 J_o^2(b\alpha_i)} \\ \displaystyle\int_a^b r\, U_o(r\alpha_i)\, dr = \frac{2\,[J_o(b\alpha_i) - J_o(a\alpha_i)]}{\pi \alpha_i^2 J_o(b\alpha_i)} \\ \displaystyle\int_a^b r\, U_o(r\alpha_i) \operatorname{Log} r\, dr = \frac{2\,[J_o(b\alpha_i) \operatorname{Log} a - J_o(a\alpha_i) \operatorname{Log} b]}{\pi \alpha_i^2 J_o(b\alpha_i)} \end{array}\right\} (14)$$

$$\int_a^b r\, U_o(r\alpha_i)\, U_o(r\alpha_j)\, dr = 0, \quad \forall\, i \neq j.$$

Multiplions donc (13) par $r\, U_o(r\alpha_j)$ et intégrons entre a et b.

$$\sum_i A_i \int_a^b r\, U_o(r\alpha_i)\, U_o(r\alpha_j)\, dr = \frac{-C_o}{\operatorname{Log}(a/b)} \int_a^b r\, U_o(r\alpha_j) \operatorname{Log}(r/b)\, dr$$

Compte tenu des relations (14), on en déduit :

$$A_j = \frac{-C_o \pi J_o^2(b\alpha_j)}{J_o^2(b\alpha_j) - J_o^2(a\alpha_j)}$$

L'expression finale de $C(r,t)$ est donc :

$$C(r,t) = C_o \frac{\operatorname{Log}(r/b)}{\operatorname{Log}(a/b)} - \sum_i \frac{\pi C_o J_o^2(b\alpha_i)}{J_o^2(b\alpha_i) - J_o^2(a\alpha_i)} U_o(r\alpha_i) \exp(-D\alpha_i^2 t) \qquad (15)$$

2. Volume d'hydrogène ayant traversé le tube à l'instant t.

Nous avons vu que le volume d'hydrogène $V(t)$, ayant traversé le tube à l'instant t, est donné par :

$$V = \int_0^t 2\pi b L D \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=b} dt \qquad (2)$$

Or, l'expression (15) de C (r, t) nous permet d'écrire :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=b} = \frac{C_o}{b \operatorname{Log}(a/b)} - \sum_i \frac{\pi C_o J^2_o(b\alpha_i)}{J^2_o(b\alpha_i) - J^2_o(a\alpha_i)} \left(\frac{d U_o(r\alpha_i)}{dr}\right)_{r=b} \times \exp(-D\alpha^2_i t) \quad (16)$$

D'autre part :

$$\left(\frac{d U_o(r\alpha_i)}{dr}\right)_{r=b} = \alpha_i [J'_o(b\alpha_i) Y_o(a\alpha_i) - J_o(a\alpha_i) Y'_o(b\alpha_i)]$$

Compte tenu de la relation (10) qui peut se mettre sous la forme :

$$\frac{J_o(a\alpha_i)}{J_o(b\alpha_i)} = \frac{Y_o(a\alpha_i)}{Y_o(b\alpha_i)} = \rho$$

on en déduit :

$$\left(\frac{d U_o(r\alpha_i)}{dr}\right)_{r=b} = \rho \alpha_i [J'_o(b\alpha_i) Y_o(b\alpha_i) - J_o(b\alpha_i) Y'_o(b\alpha_i)]$$

où :

$$J'_o(b\alpha_i) Y_o(b\alpha_i) - J_o(b\alpha_i) Y'_o(b\alpha_i) = W_o[Y_o(b\alpha_i), J_o(b\alpha_i)] = \frac{-2}{\pi b \alpha_i}$$

Par conséquent :

$$\left(\frac{d U_o(r\alpha_i)}{dr}\right)_{r=b} = \frac{-2}{\pi b} \rho$$

et la relation (16) devient :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=b} = \frac{1}{b} \left[\frac{C_o}{\operatorname{Log}(a/b)} - \sum_i \frac{2 C_o J_o(a\alpha_i) J_o(b\alpha_i)}{J^2_o(b\alpha_i) - J^2_o(a\alpha_i)} \exp(-D\alpha^2_i t) \right]$$

En reportant dans (2), nous trouvons :

$$V = 2\pi LD \left[\frac{C_o t}{\operatorname{Log}(a/b)} - \sum_i \frac{2 C_o}{D\alpha^2_i} \frac{J_o(a\alpha_i) J_o(b\alpha_i)}{J^2_o(b\alpha_i) - J^2_o(a\alpha_i)} \times [1 - \exp(-D\alpha^2_i t)] \right]$$

Nous avons démontré de plus (voir en annexe) que, dans notre domaine expérimental ($1{,}1 < a/b < 1{,}4$), nous pouvions écrire avec une bonne approximation :

$$\sum_i \frac{4}{\alpha^2_i} \frac{J_o(a\alpha_i) J_o(b\alpha_i)}{J^2_o(b\alpha_i) - J^2_o(a\alpha_i)} = -\frac{1}{3} \frac{(a-b)^2}{\operatorname{Log}(a/b)}$$

D'où finalement, le volume théorique d'hydrogène ayant traversé au temps t la paroi latérale d'un tube :

$$V = \pi LC_o \left[\frac{2Dt}{\operatorname{Log}(a/b)} - \frac{1}{3} \frac{(a-b)^2}{\operatorname{Log}(a/b)} - \sum_i \frac{4}{\alpha^2_i} \frac{J_o(a\alpha_i) J_o(b\alpha_i)}{J^2_o(a\alpha_i) - J^2_o(b\alpha_i)} \exp(-D\alpha^2_i t) \right] \quad (17)$$

La courbe représentative est tracée sur la figure 8.

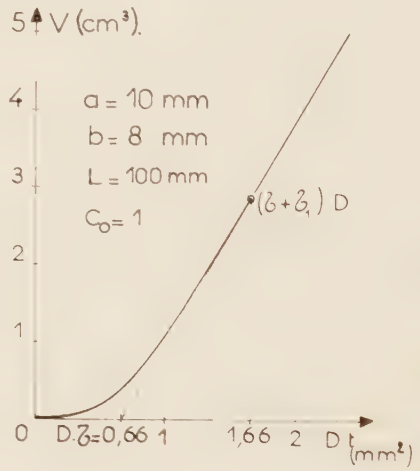


FIG. 8

Courbe théorique de désorption.

3. Détermination du coefficient de diffusion D.

L'asymptote W (t) de la fonction V (t) donnée par l'expression (17) est :

$$W(t) = \frac{\pi LC_o}{3 \operatorname{Log}(a/b)} [6Dt - (a-b)^2] \quad (18)$$

Elle coupe l'axe des temps au point :

$$\tau = \frac{e^2}{6D} \text{ avec } e = a - b \quad (19)$$

D'où, le coefficient de diffusion recherché :

$$D = \frac{e^2}{6\,\tau} \qquad (20)$$

τ étant donné par la courbe expérimentale représentant le volume de gaz désorbé en fonction du temps.

B) Technique expérimentale pour la détermination du coefficient de diffusion à 25° de l'hydrogène dans un acier extra-doux

Grâce à l'appareil et aux résultats mathématiques présentés ci-dessus, nous avons pu déterminer le coefficient de diffusion de l'hydrogène, produit par électrolyse d'une solution normale d'acide chlorhydrique, à travers la paroi latérale de tubes (fig. 7) servant de cathode [13, 31]. Ceux-ci, en acier extra-doux, ont pour composition chimique :

C = 0,08 % Mn = 0,35 % Si = 0,29 %

S = 0,02 % P = 0,02 %.

Ils sont tous issus de barres d'acier provenant d'une même coulée, recuits sous vide pendant une heure à 900°, avec refroidissement lent et, enfin, polis électrolytiquement. L'anode est constituée par du graphite spectroscopiquement pur, et la température de l'électrolyte est fixée à 25° ± 0,2°.

La comparaison des premières courbes expérimentales, représentant le volume de gaz refoulé dans le ballon en fonction du temps, avec la courbe théorique, déterminée point par point par une machine à calculer électronique, s'était avérée décevante. En effet, si nous désignons par $\tau + \tau_1$ l'abscisse du point pour lequel $(V - W)/W = 0{,}01$, nous obtenons $\tau/\tau_1 = \frac{2}{3}$ pour les courbes théoriques, alors que les premières courbes expérimentales nous donnaient $1{,}2 < \frac{\tau}{\tau_1} < 3$. De plus, le temps τ variait assez sensiblement d'une expérience à une autre pour des conditions apparemment identiques. Il était très affecté par l'agitation du bain d'électrolyse, mais l'était peu pour des variations notables de l'épaisseur e. Ce dernier phénomène a d'ailleurs été également constaté par Raczynski [38].

L'étude des facteurs expérimentaux nous a permis de mettre en évidence les rôles de la densité du courant d'électrolyse, de l'agitation du bain et de l'éventuelle altération de la surface extérieure des tubes, principalement par des traces de paraffine utilisée pour délimiter correctement la longueur L. Ces expériences préliminaires nous ont conduit à la mise au point de la technique expérimentale suivante, donnant τ de façon précise. Au début d'un essai, le courant d'électrolyse doit être faible et l'agitation forte. Au bout d'un temps t_0, compris entre une heure et deux heures, on constate que la quantité d'hydrogène qui a traversé le tube est négligeable et que le potentiel de la cathode par rapport à une électrode de référence se stabilise. Cette

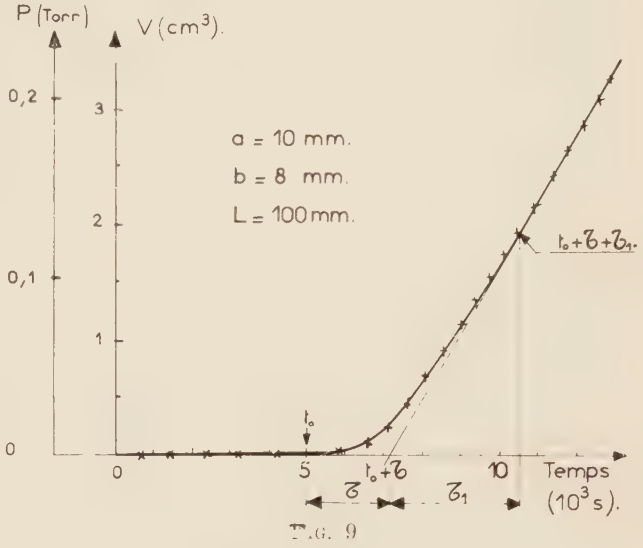


FIG. 9

Courbe expérimentale de désorption.

TABLEAU I

e mm. (±0,01)	τ s	τ_1 s	τ/τ_1	D 10^{-1} cm²/s
1,00	600	840	0,71	27,8
1,50	1300	2100	0,62	29,5
2,00	2340	3600	0,65	28,5
3,00	5500	8000	0,69	27,3

Cœfficients de diffusion à 25°.

opération a pour but de préparer la surface. On porte alors le courant d'électrolyse à la valeur choisie et l'on supprime l'agitation. L'hydrogène diffuse au travers du tube et la courbe expérimentale (fig. 9) coïncide avec la courbe théorique, en particulier $\frac{\tau}{\tau_1} \# \frac{2}{3}$ quelle que soit l'épaisseur e du tube (tableau I).

C) Conclusion

De l'ensemble de nos résultats sur la diffusion de l'hydrogène pendant le chargement cathodique, on peut conclure que :

1° Notre hypothèse de la constance du coefficient de diffusion D, à une température déterminée, est vérifiée.

2° Ce coefficient D à 25° est tel que :

$$27.10^{-7}\ \text{cm}^2/\text{s} < D_{25°} < 30.10^{-7}\ \text{cm}^2/\text{s}.$$

V. — DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES DE LA DIFFUSION D_o ET ε ET DE L'ENERGIE D'ACTIVATION ε' DU PHENOMENE D'ADSORPTION

A) Introduction

Dans la zone des températures considérées ($0° < T < 35°$), nous pouvons supposer que l'énergie d'activation ε du phénomène de diffusion de l'hydrogène pendant le chargement cathodique est constante et prendre pour expression du coefficient de diffusion :

$$D = D_o \exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right) \qquad (1)$$

où K est la constante de Boltzmann.

Par ailleurs, l'énergie d'activation ε' du phénomène d'adsorption est définie par la relation :

$$\nu = \nu_o \exp\left(-\frac{\varepsilon'}{KT}\right)$$

expression dans laquelle ν représente le nombre de particules adsorbées quittant l'unité de surface par unité de temps. D'où, selon Langmuir [39], pour un taux d'occupation relativement faible des particules adsorbées à la surface extérieure ($r = a$) du tube, la concentration en hydrogène sur cette surface est reliée à la température par :

$$C_{(a)} = C_{(a)_o} \exp\left(\frac{\varepsilon'}{KT}\right) \qquad (2)$$

B) Etude mathématique correspondant à une variation de température par paliers

Elle a pour but la détermination des courbes de désorption de l'hydrogène à la surface intérieure d'un tube lorsque le régime permanent étant établi à la température T, nous faisons varier brutalement cette température afin de lui donner la valeur T'.

Afin de simplifier l'écriture, nous désignerons respectivement par D et C (r, t) le coefficient de diffusion et la concentration à l'intérieur de la paroi latérale des tubes à la température T et par D' et C' (r, t) les mêmes grandeurs à la température T'. Par ailleurs, nous prendrons pour origine des temps $(t = o)$ l'instant où nous réalisons la variation rapide de température de T à T', variation que nous assimilerons dans le calcul à un échelon. Dans ces conditions, l'équation de la diffusion prend les formes suivantes :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\ \nabla^2 C \qquad \text{pour } t < o \qquad (3)$$

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = D'\nabla^2 C' \qquad \text{pour } t \geqslant o \qquad (4)$$

Aux instant $t < o$, d'après les hypothèses, l'état des concentrations à l'intérieur de la paroi des tubes est stationnaire; on a alors :

$$\nabla^2 C = o$$

soit :

$$C(r) = C(a)\ \frac{\text{Log}(r/b)}{\text{Log}(a/b)} \qquad (5)$$

Afin d'intégrer l'équation aux dérivées partielles (4), posons :

$$C'(r, t) = C(r) + \gamma(r, t) \qquad (6)$$

En reportant (6) dans (4), nous obtenons l'équation aux dérivées partielles (7) à laquelle satisfait la fonction $\gamma(r, t)$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = D'\nabla^2 \gamma \qquad (7)$$

Pour cette fonction $\gamma(r, t)$, la condition initiale est :

$$\gamma(r, o) = 0, \forall\ r \in [b, a[$$

et les conditions aux limites sont :

$$\left.\begin{aligned} \gamma(a, t) &= C'(a) - C(a) \\ \gamma(b, t) &= 0 \end{aligned}\right\} \forall\ t \geqslant 0$$

Ces conditions étant semblables à celles auxquelles doit satisfaire la solution $C(r, t)$ de l'équation différentielle (IV, A, 3) et cette dernière étant elle-même semblable à l'équation différentielle (7), la solution $\gamma(r, t)$ est obtenue en remplaçant D par D' et C_o par $C'(a) - C(a)$ dans (IV, A, 15). Le même changement de ces grandeurs D et C_o dans

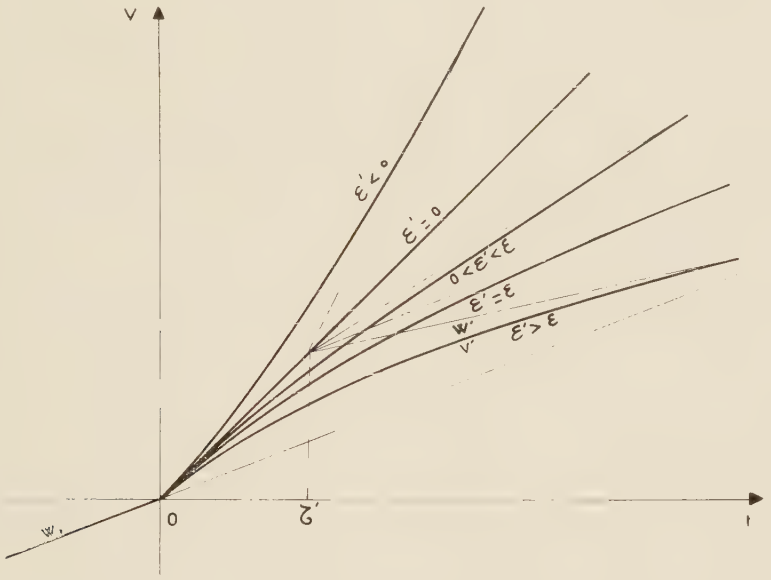


Fig. 10

Volume V d'hydrogène désorbé en fonction du temps.
[Augmentation de la température à l'instant $t = 0$.]

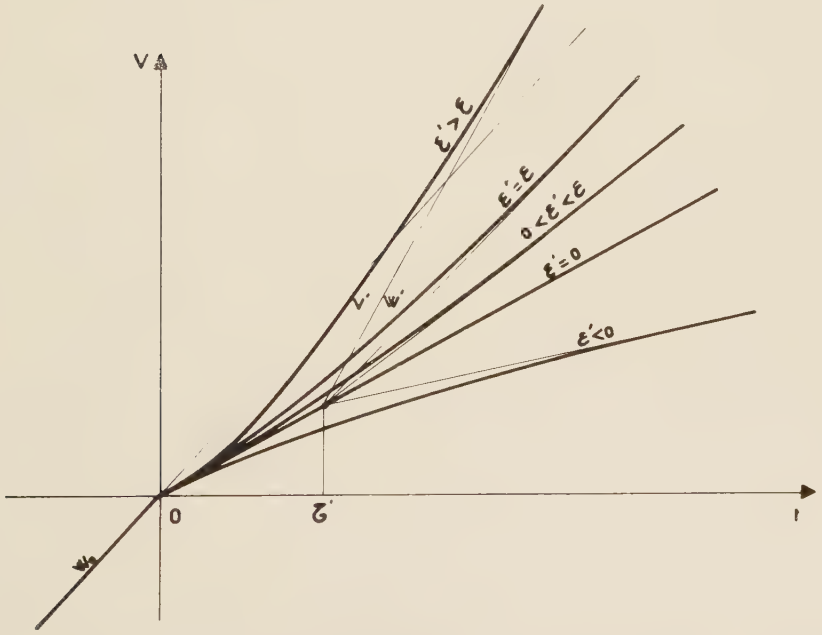


Fig. 11

Volume V d'hydrogène désorbé en fonction du temps.
[Diminution de la température à l'instant $t = 0$.]

(IV, A, 17) nous donne une expression que l'on désigne par V [D', C' (a) — C (a)].

Le volume V' d'hydrogène désorbé par la surface intérieure du tube à l'instant $t > o$ est :

$$V' = 2\pi b L D' \int_o^t \left(\frac{\partial C'}{\partial r}\right)_{r=b} dt \qquad (8)$$

ou, compte tenu des relations (5), (6) et (7) :

$$V' = 2\pi L D' \frac{C(a)}{\text{Log}(a/b)} t + V[D', C'(a) - C(a)] \qquad (9)$$

De même, le volume W_o désorbé, à la température T, pour des instants $t < o$, mais voisins de zéro (régime stationnaire), a pour expression :

$$W_o = 2\pi L D \frac{C(a)}{\text{Log}(a/b)} t \qquad (10)$$

Les figures 10 et 11 représentent les courbes de désorption, correspondant respectivement à une augmentation ou à une diminution très rapide de température à l'instant $t = o$.

C) Détermination des constantes D_o, ε et ε'

L'équation de l'asymptote de la fonction V' est :

$$W' = \frac{\pi L}{3 \text{Log}(a/b)} \left| 6 D' C'(a) t - [C'(a) - C(a)](a-b)^2 \right| \qquad (11)$$

celle de la tangente en 0 à la courbe de désorption (9) est :

$$y = \left(\frac{\partial V'}{\partial t}\right)_{t=o} t = \frac{\pi L}{3 \text{Log}(a/b)} \cdot 6 D' C(a) t \qquad (12)$$

Enfin, nous désignons par P_o, P' et P les pentes des droites dont les équations sont données par (10), (11) et (12).

1. Détermination des énergies d'activation ε et ε' des phénomènes de diffusion et d'adsorption.

Nous avons :

$$\frac{P}{P_o} = \frac{D'}{D} = \exp\left[-\frac{\varepsilon}{K}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)\right] \qquad (13)$$

$$\frac{P'}{P} = \frac{C'(a)}{C(a)} = \exp\left[\frac{\varepsilon'}{K}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)\right] \qquad (14)$$

$$\frac{P'}{P_o} = \frac{D' C'(a)}{D C(a)} = \exp\left[\frac{\varepsilon' - \varepsilon}{K}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)\right] \qquad (15)$$

Par conséquent, les logarithmes népériens de ces trois rapports sont proportionnels à $\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}$, les coefficients de proportionnalité étant respectivement :

$$\frac{\varepsilon}{K}, \quad -\frac{\varepsilon'}{K} \text{ et } \frac{\varepsilon - \varepsilon'}{K}$$

Les énergies d'activation des phénomènes de diffusion et d'adsorption peuvent donc être facilement déterminées si, effectivement, les points expérimentaux sont alignés avec l'origine.

2. Détermination du paramètre de la diffusion D_o.

Les deux droites d'équations (11) et (12) se coupent en un point d'abscisse τ', tel que :

$$\tau' = \frac{(a-b)^2}{6 D_o} \exp\frac{\varepsilon}{KT'} \qquad (16)$$

Le logarithme népérien de τ' est alors une fonction linéaire de 1/T' et la droite représentative a pour ordonnée à l'origine

$$\text{Log}\frac{(a-b)^2}{6 D_o}$$

De plus, elle a pour pente ε/K, ce qui permet de déterminer à nouveau ε et de comparer la valeur obtenue à celle donnée par la méthode précédente.

D) Résultats expérimentaux et conclusions

L'équilibre thermique étant beaucoup plus rapidement atteint lors d'une augmentation que lors d'une diminution de température, nous n'avons considéré que les expériences pour lesquelles nous avions réalisé une augmentation de température. De plus, tous les tubes utilisés, avaient été préalablement recuits, sous vide, à 900°.

Sur la figure 12 nous avons porté les logarithmes népériens de P/P_0 en fonction de $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)$ et avons vérifié que les points figuratifs sont sensiblement situés sur une droite passant par l'origine. La pente de cette droite nous donne :

$$\varepsilon = 0{,}095 \text{ eV}$$

Il n'en est pas de même pour les points figuratifs des logarithmes népériens de P'/P et de P'/P_0 en fonction de $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)$ qui ne sont pas alignés. Ceci est principalement dû au fait que la zone des températures comprises entre 0° et 35° correspond précisément à une zone de transition entre le premier et le deuxième mode de l'adsorption chimique de l'hydrogène sur le fer [40]. Nous ne pouvons pas, par conséquent, déterminer l'énergie d'activation du phénomène d'adsorption dans ce domaine de températures.

Par ailleurs, nous avons porté sur la figure 13 les logarithmes népériens de τ' en fonction de $\frac{1}{T'}$ et avons vérifié que les points figuratifs étaient bien alignés. La pente de cette droite, déterminée par la méthode des moindres carrés, est sensiblement la même que celle de la droite représentée sur la figure 12 et elle nous donne :

$$\varepsilon = 0{,}103 \text{ eV}$$

En conclusion, nous prendrons donc pour énergie d'activation de la diffusion de l'hydrogène, dans l'acier extra-doux, pendant le chargement cathodique et dans la zone des températures comprises entre 0° et 35°, la valeur moyenne :

$$\varepsilon = 0{,}1 \text{ eV}$$

De l'ordonnée à l'origine de la droite la plus probable de pente $\frac{\varepsilon}{K} = 1\,160°$, représentative des points expérimentaux de la figure 13, nous déduisons :

$$D_0 = 1{,}48 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

ce qui conduit à $D_{25°} = 30 \cdot 10^{-7}$ cm²/s, valeur déjà trouvée au chapitre précédent.

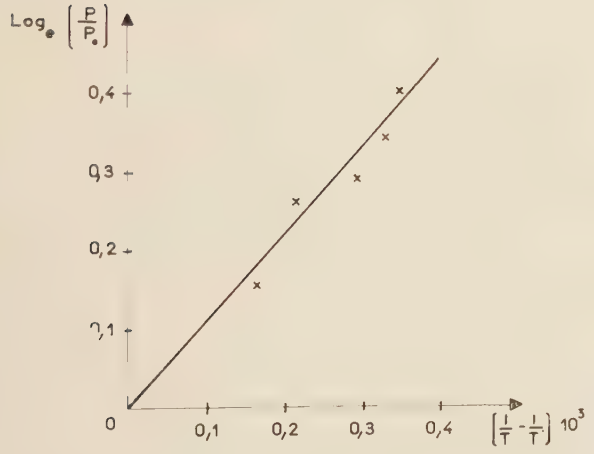


Fig. 12
Résultats expérimentaux.
Détermination de ε.

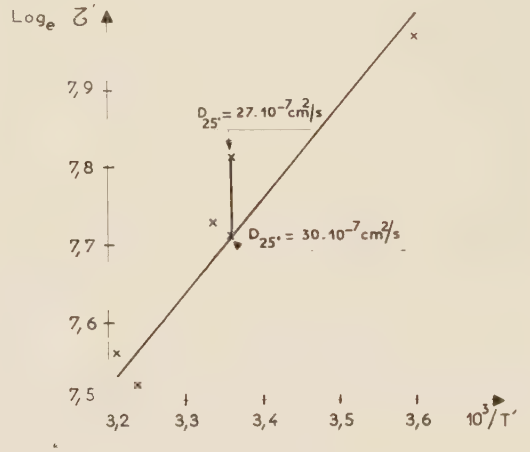


Fig. 13
Résultats expérimentaux.
Détermination de D_0 et ε.

VI. — INFLUENCE DES VARIATIONS ET DES ARRETS DU COURANT D'ELECTROLYSE

A) Généralités

L'influence des arrêts du courant d'électrolyse au cours d'un chargement cathodique a déjà été mise en évidence, d'une part, par l'accroissement de la fragilité d'éprouvettes de traction chargées pendant un temps déterminé et, d'autre part, par l'augmentation de la quantité d'hydrogène absorbée par des échantillons cylindriques chargés avec une densité de courant de 1,25 A/dm² [41]. Il avait, d'ailleurs, été constaté que pendant un chargement durant quarante-huit heures, si le temps d'arrêt total de l'électrolyse est d'une heure, la quantité d'hydrogène absorbée par l'échantillon est d'autant plus importante que le nombre d'arrêts est plus grand (ce nombre avait été limité à quatre). L'hypothèse qui avait été alors formulée, et que nous avons confirmée, est que pendant le chargement, sous l'effet des conditions électriques où l'on soumet l'acier, les pièges à protons (lacunes, dislocations ou défauts plus importants) n'ont qu'un effet partiel. Une interruption de l'électrolyse entraîne une redistribution des protons libres vers les pièges précités et, par suite, l'absorption d'une nouvelle quantité d'hydrogène devient possible.

Grâce à notre appareil décrit au chapitre II, et avec lequel nous pouvons nous faire une idée plus précise des phénomènes pendant l'électrolyse, nous avons étudié l'influence de ces arrêts de courant, ainsi que celle des variations de l'intensité d'électrolyse, sur la diffusion de l'hydrogène dans un acier préalablement recuit sous vide ou écroui. Nous avons utilisé pour cela des tubes en acier extra-doux, ayant généralement 16 mm de diamètre intérieur et 20 mm de diamètre extérieur, que nous avons chargés en hydrogène électrolytiquement dans les conditions précisées au chapitre II. Ces tubes ont été réalisés avec un soin tout particulier dans des barres, provenant d'une même coulée, ayant toutes subi un recuit à 900° et ayant alors un diamètre de 33,63 mm. Un certain nombre de ces barres ont été ensuite étirées, à la température ambiante, afin d'obtenir des diamètres compris entre 33,40 mm et 21,73 mm. Les tubes utilisés pour les expériences décrites dans les chapitres précédents étaient tous réalisés dans les barres recuites de 33,63 mm de diamètre.

B) Influence des variations du courant d'électrolyse

1. Etablissement du régime permanent de désorption pour des tubes recuits ou écrouis.

Nous avons chargé électrolytiquement des tubes recuits ou écrouis. Pour ces derniers, le temps de mise en régime permanent de désorption est croissant avec le taux d'écrouissage et le volume désorbé peut, dans les cas extrêmes, être pratiquement nul pendant des heures. L'analyse des courbes expérimentales obtenues (fig. 14) montre que celles-ci ne

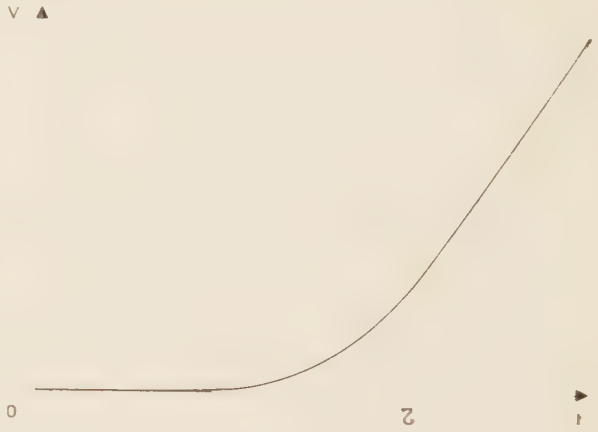


FIG. 14

Courbe de désorption pour des tubes écrouis.

sont pas comparables à la courbe théorique (fig. 8) correspondant à un coefficient de diffusion constant. En conséquence, il ne nous paraît pas légitime de définir, pour les aciers écrouis, un coefficient de diffusion à partir

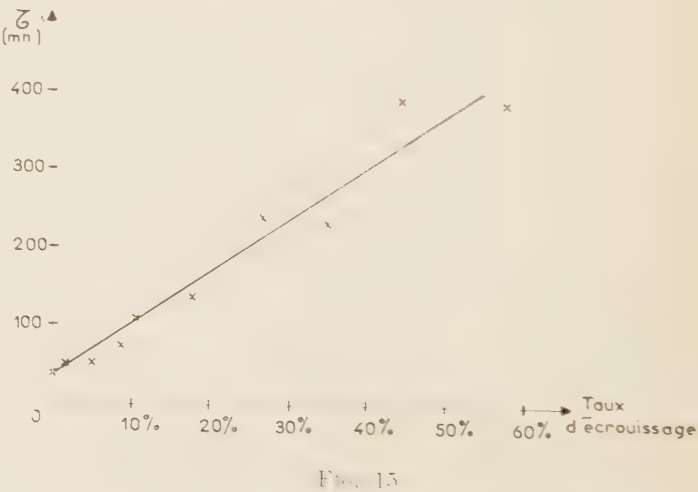


FIG. 15

Temps τ en fonction du taux d'écrouissage.

d'études ne mettant en jeu que le régime transitoire de désorption. Seules des études en régime permanent pourraient donner ce coefficient de diffusion, à condition de déterminer par ailleurs le gradient de concentration à la surface de sortie.

Afin de représenter l'influence de l'écrouissage [42 à 44], on a simplement porté sur la figure 15 les valeurs du temps τ, abscisse du point d'intersection de l'asymptote avec l'axe des t, en fonction du taux d'écrouissage en précisant que les tubes utilisés étaient ceux décrits au paragraphe A et avaient donc 2 mm d'épaisseur de paroi.

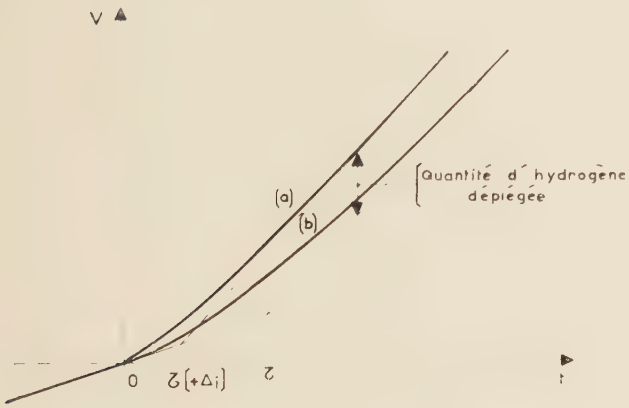


FIG. 16

(*a*) Courbe de désorption avec augmentation du courant d'électrolyse en $t = 0$.

(*b*) Courbe de désorption théorique.

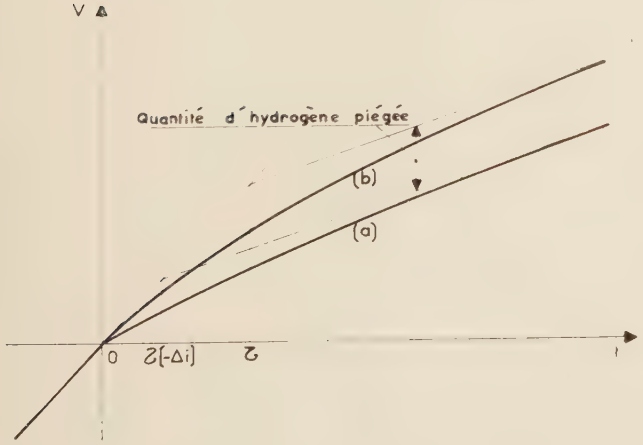


FIG. 17

(*a*) Courbe de désorption avec dimination du courant d'électroylse en $t = 0$.

(*b*) Courbe de désorption théorique.

2. **Variation instantanée du courant i d'électrolyse.**

Le régime permanent de désorption étant établi, nous avons ensuite créé une variation instantanée de l'intensité d'électrolyse. La variation de celle-ci doit être assez importante pour que le changement de pente de l'asymptote de la courbe de désorption soit sensible, mais l'intensité maximale ne doit pas être trop élevée afin de rester dans notre domaine réversible de chargement électrolytique. Nous nous sommes donc limités à passer, pour la densité du courant, de 0,5 A/dm² à 1,9 A/dm² et inversement.

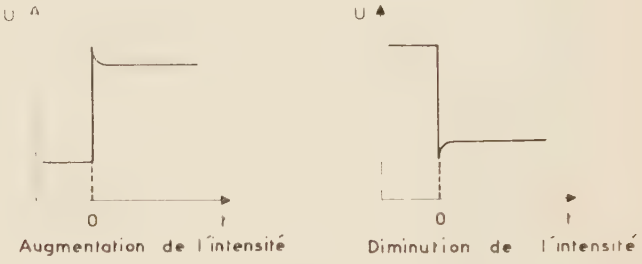


FIG. 18

Potentiel cathodique U en fonction du temps t.

Quel que soit le taux d'écrouissage, nous avons obtenu des courbes de désorption du type de celles désignées par (*a*) sur les figures 16 et 17 correspondant respectivement à une augmentation et à une diminution de l'intensité d'électrolyse. Grâce aux développements mathématiques du chapitre V, nous avons, par ailleurs, tracé sur les mêmes figures 16 et 17 les courbes théoriques (*b*) correspondant respectivement à une augmentation et à une diminution de la concentration à la surface extérieure du tube en prenant pour coefficient de diffusion la valeur $D = 30 \cdot 10^{-7}$ cm²/s obtenue précédemment à 25° (τ 37 mn).

La comparaison des courbes (*a*) et (*b*), représentées sur les figures 16 et 17, conduit à faire pour les deux courbes (*a*) les remarques suivantes :

— L'angle en 0 des tangentes n'est pas nul.

Les temps $\tau_{(+\Delta i)}$ et $\tau_{(-\Delta i)}$ définis sur les figures 16 et 17 sont inférieurs au temps τ.

Par ailleurs, des courbes de potentiel cathodique, par rapport à une électrode de référence au calomel (fig. 18), montrent qu'à

une augmentation ou à une diminution de l'intensité d'électrolyse correspond une surtension ou une sous-tension.

De l'ensemble de ces résultats on peut conclure qu'une augmentation de l'intensité du courant d'électrolyse conduit à une sortie supplémentaire d'hydrogène, donc à un dépiégeage, tandis qu'une diminution de cette intensité conduit à un piégeage. Ce phénomène est sensiblement réversible car les quantités d'hydrogène piégées et dépiégées sont peu différentes quoique ces dernières soient en général très légèrement supérieures. De plus, les temps $\tau_{(+\Delta i)}$ et $\tau_{(-\Delta i)}$ dépendent du taux d'écrouissage préalable comme le montrent les figures 19 et 20. L'examen de ces figures fait apparaître, en admettant l'indépendance du coefficient de diffusion à l'écrouissage, que pour des écrouissages faibles le taux de piégeage et de dépiégeage est pratiquement constant. Pour des écrouissages plus importants le dépiégeage devient de plus en plus difficile et, corrélativement, le piégeage ultérieur ne sera guère plus important puisque, avant ces variations de l'intensité d'électrolyse, les tubes étaient déjà pratiquement saturés en

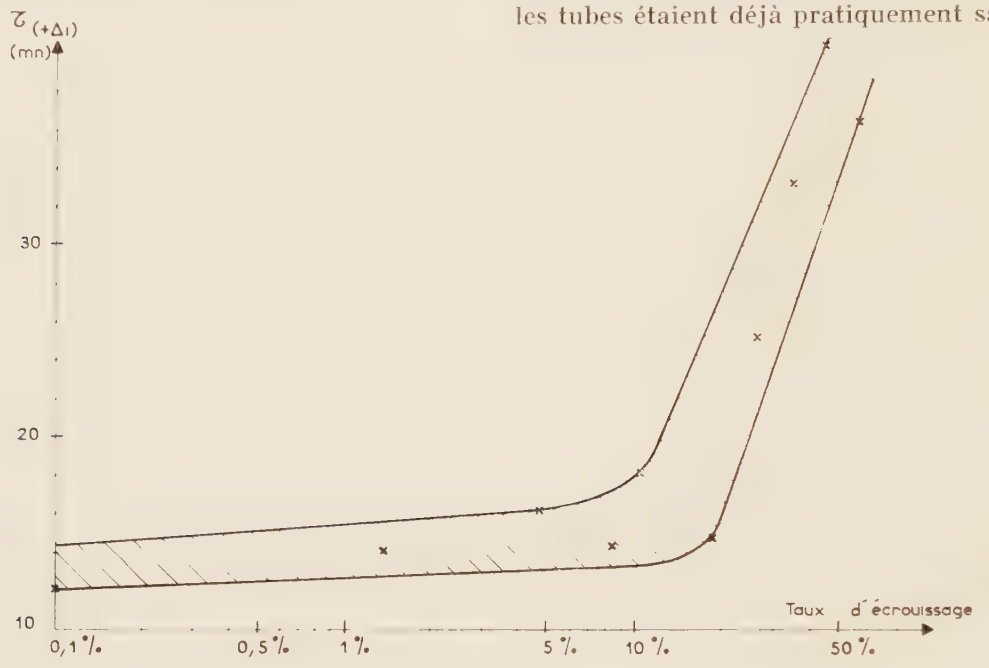


FIG. 19

Temps τ $(+\Delta i)$ en fonction du taux d'écrouissage.

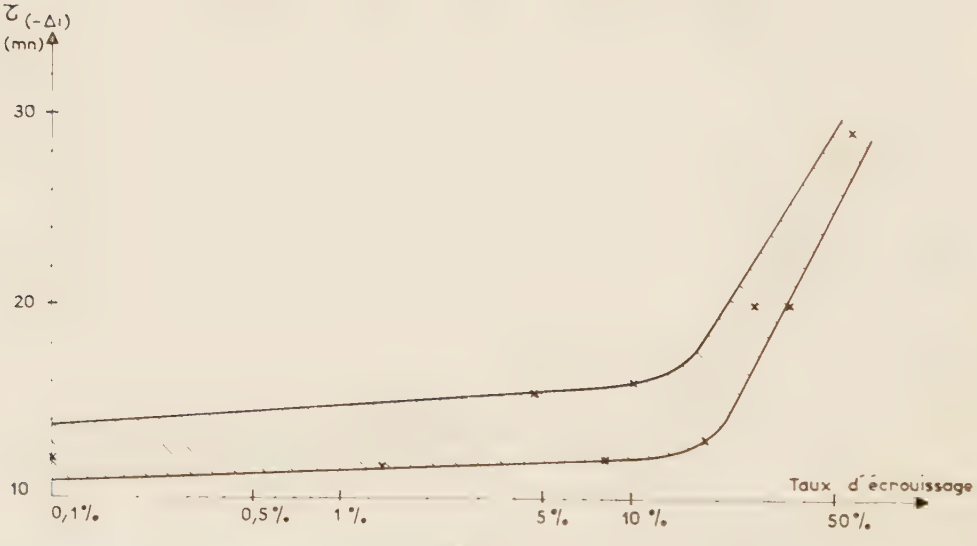


FIG. 20

Temps τ $(-\Delta i)$ en fonction du taux d'écrouissage.

hydrogène. Enfin, il est à remarquer que, pour les taux d'écrouissage les plus importants que nous avons considérés, les valeurs de $\tau_{(+\Delta i)}$ sont voisines de $\tau = 37$ minutes.

C) Influence des arrêts du courant d'électrolyse

Après avoir chargé électrolytiquement des tubes recuits sous vide et atteint le régime permanent de désorption, nous avons effectué des coupures du courant d'électrolyse. Ces coupures sont, soit très courtes, de 10 s à 90 s, afin de ne pas nuire d'une façon apparente à l'état de surface des tubes, soit d'une durée beaucoup plus importante que nous avons choisie égale à 30 minutes. Nous avons obtenu systématiquement des courbes du type de celle représentée sur la figure 21.

L'étude de ces différentes courbes expérimentales montre que la vitesse de désorption de l'hydrogène par la surface de sortie, c'est-à-dire la pente de la tangente à la courbe de désorption, décroît très rapidement après l'arrêt du courant d'électrolyse.

Comme, par ailleurs, le coefficient de diffusion est le même avant et après l'interruption de ce courant et que, la période d'arrêt ayant été suffisamment courte, l'hydrogène n'a pas eu le temps de diffuser sensiblement, il en résulte que le gradient de concentration à la surface intérieure du tube a donc subi une décroissance très rapide pendant l'arrêt du courant d'électrolyse. Ceci ne peut s'expliquer que si une quantité importante de l'hydrogène, diffusant pendant le chargement cathodique avant cet arrêt de courant, ne contribue plus à ce mode de diffusion lors du rétablissement du courant et se trouve donc piégée.

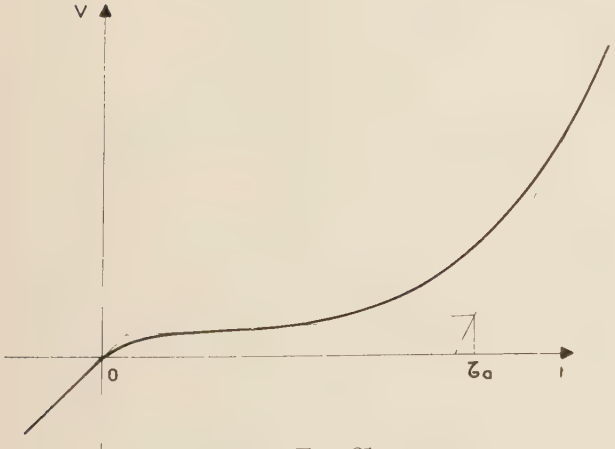


Fig. 21

Volume désorbé V après un court arrêt du courant d'électrolyse.

Afin d'approfondir cette étude nous avons tracé, sur la figure 22, trois courbes théoriques telles qu'à l'instant $t = 0$ le piégeage de l'hydrogène du réseau soit total (courbe a), partiel (courbe b) ou nul (courbe c). Pour ces courbes nous avons pris pour coefficient de diffusion la valeur $D = 30 \cdot 10^{-7}$ cm²/s obtenue précédemment à 25°.

La comparaison des courbes expérimentales et théoriques confirme le piégeage dû à l'arrêt du courant d'électrolyse, mais il apparaît que le temps τ_a correspondant à l'abscisse du point d'intersection de la tangente d'inflexion avec l'asymptote, est très supérieur au temps τ. Sur la figure 23 nous avons porté les valeurs de τ_a en fonction du temps d'arrêt de l'électrolyse. Ces valeurs sont des moyennes correspondant à un nombre d'expériences variant entre 4 et 10. On constate alors que τ_a croît en fonction du temps d'arrêt et que sa valeur, même pour un arrêt de 10 s, est très supérieure à $\tau = 2\,220$ s. Par ailleurs, quelques essais effectués avec des tubes de diverses épaisseurs n'ont pas conduit à des différences significatives. Enfin, nous avons effectué des essais avec des temps d'arrêt du courant d'électrolyse de 30 mn et des tubes de 2 mm

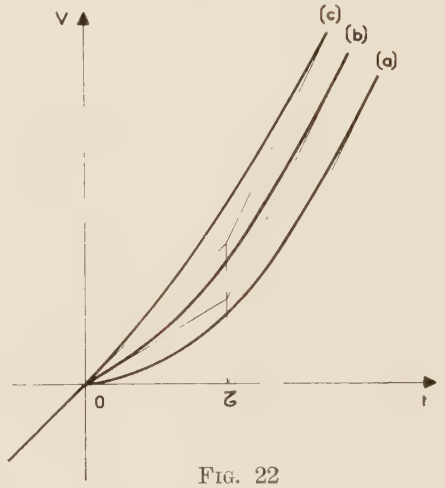


Fig. 22

Courbes théoriques de désorption avec piégeage à l'instant $t = 0$.

(a) Piégeage total.
(b) — partiel.
(c) — nul.

et 3 mm d'épaisseur. Nous avons obtenu respectivement 12 420 s et 12 180 s pour τ_a.

Par conséquent, on peut conclure de l'ensemble de ces résultats qu'un arrêt du courant d'électrolyse, même de très courte durée, entraîne, d'une part, un piégeage de l'hydrogène

du réseau, important et irréversible lors du retour aux conditions électriques initiales et, d'autre part, une passivation de la surface extérieure des tubes en liaison avec le temps d'arrêt de l'électrolyse. Des courbes de potentiel cathodique, par rapport à une électrode de référence au calomel, confirment d'ailleurs

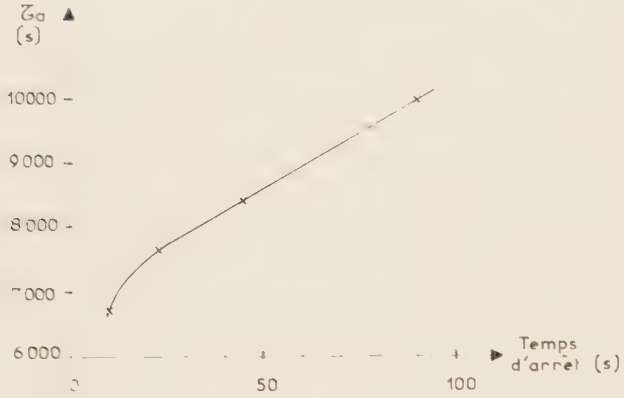


FIG. 23

Temps τ_a en fonction du temps d'arrêt de l'électrolyse.

cette hypothèse. En effet, la valeur du potentiel de régime n'est de nouveau atteinte que très longtemps après le rétablissement du courant d'électrolyse.

VII. — CONCLUSION

Dans cette première partie nous avons déterminé les paramètres D_o et ε de la diffusion de l'hydrogène pendant le chargement cathodique de tubes recuits en acier extra-doux. Nous avons ensuite, grâce à des variations ou des arrêts du courant d'électrolyse, mis en évidence deux types de piégeage de l'hydrogène dans les défauts cristallins. Le premier, dû à des variations du courant d'électrolyse, est réversible; quant au second, par rapport à des arrêts de ce courant, il est irréversible. Enfin, nous avons montré que le temps, pour atteindre la saturation à l'intérieur d'un échantillon très écroui, est beaucoup plus grand que celui correspondant à un échantillon recuit de mêmes dimensions [44, 45]. Ce résultat était qualitativement prévisible *à priori*, mais il était bon cependant de préciser quantitativement son importance.

ANNEXE DE LA PREMIERE PARTIE

Calcul de la somme $S = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_i^2} \frac{J_o(a\,\alpha_i)\, J_o(b\,\alpha_i)}{J^2{}_o(a\,\alpha_i) - J^2{}_o(b\,\alpha_i)}$

α_i étant la i^e racine positive de $U(z) = J_o(bz)\, Y_o(az) - J_o(az)\, Y_o(bz)$ avec $o < b < a$

I. — Exposé de la méthode mathématique [46]

Considérons une fonction $f(z)$ uniforme à l'intérieur d'un cercle (c), centré à l'origine et de rayon $R \in]\alpha_n, \alpha_{n+1}[$, et admettant pour pôles, d'une part, les valeurs $\pm \alpha_i$ racines de la fonction paire :

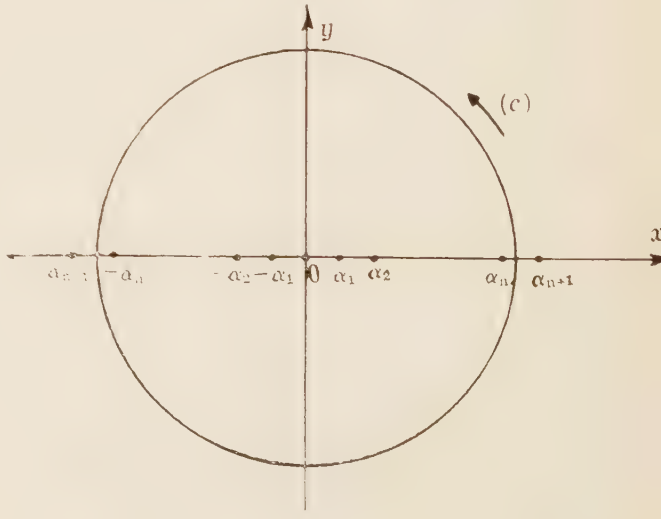
$$U_o(z) = J_o(bz)\, Y_o(az) - J_o(az)\, Y_o(bz) \quad (1)$$

qui sont toutes réelles et simples [47], et, d'autre part, quelques autres valeurs p en nombre fini et toutes intérieures à (c).

Désignons par :

$$\sum_{i=1}^{n} (\mathcal{R}(\alpha_i)), \quad \sum_{i=1}^{n} (\mathcal{R}(-\alpha_i)) \quad \text{et} \quad \sum_{p} (\mathcal{R}_{(p)})$$

la somme des résidus relatifs respectivement aux pôles $\pm \alpha_i$ et aux pôles p.



Nous avons alors :

$$\int_{c)} f(z)\,dz = 2\pi j \left[\sum_{p} \mathcal{R}_{(p)} + \sum_{i=1}^{n} \left(\mathcal{R}(\alpha_i) + \mathcal{R}(-\alpha_i) \right) \right] \qquad (2)$$

La fonction $J_o(z)$ étant paire, nous pouvons déterminer $f(z)$ de façon que :

$$\mathcal{R}(\alpha_i) = \mathcal{R}(-\alpha_i) = \frac{1}{\alpha_i^2} \frac{J_o(a\,\alpha_i)\, J_o(b\,\alpha_i)}{J^2{}_o(a\,\alpha_i) - J^2{}_o(b\,\alpha_i)} \qquad (3)$$

ce qui conduit à :

$$\sum_{i=1}^{n} \left(\mathcal{R}(\alpha_i) + \mathcal{R}(-\alpha_i) \right) = 2 \sum_{i=1}^{n} \mathcal{R}(\alpha_i) = 2\,S_n \qquad (4)$$

où S_n désigne la somme des n premiers termes de la série S.

Posons alors : $f(z) = \dfrac{g(z)}{h(z)}$ (5)

expression dans laquelle les pôles de la fonction $g(z)$ sont les pôles p de la fonction $f(z)$ et toutes les racines de $h(z)$ sont simples et égales aux racines $\pm\,\alpha_i$ de la fonction $U(z)$.

On devra donc avoir :

$$\frac{1}{\mathcal{R}(\alpha_i)} = \frac{h'(\alpha_i)}{g(\alpha_i)} - \alpha^2{}_i \frac{J^2{}_o(a\,\alpha_i) - J^2{}_o(b\,\alpha_i)}{J_o(a\,\alpha_i)\, J_o(b\,\alpha_i)} \qquad (6)$$

Or, si $A'(kz)$ désigne la dérivée de $A(kz)$ par rapport à kz, $U'(z)$ s'écrit :

$$U'(z) = b\,[J'_o(bz)\,Y_o(az) - J_o(az)\,Y'_o(bz)] + a\,[J_o(bz)\,Y'_o(az) - J'_o(az)\,Y_o(bz)]$$

d'où :

$$U'(z) = \left[a\,\frac{J'_o(az)}{J_o(az)} + b\,\frac{J'_o(bz)}{J_o(bz)} \right] U(z) - \frac{2}{\pi z} \left[\frac{J^2{}_o(az) - J^2{}_o(bz)}{J_o(az)\,J_o(bz)} \right]$$

$U(z)$ étant une fonction continue n'admettant que des racines réelles et simples [47], nous avons donc :

$$\alpha^3{}_i\,U'(\alpha_i) = -\frac{2}{\pi}\frac{1}{\mathcal{R}(\alpha_i)} = -\frac{2}{\pi}\frac{h'(\alpha_i)}{g(\alpha_i)} \qquad (7)$$

Par conséquent, nous pouvons prendre :

$$\begin{cases} g(z) = -\dfrac{2}{\pi z^3} \\ h'(z) \quad U'(z) \end{cases} \qquad (8)$$

Comme, par ailleurs, les fonctions $h(z)$ et $U(z)$ admettent les mêmes racines :

$$h(z) = U(z) \qquad (9)$$

La fonction $f(z)$ cherchée est donc :

$$f(z) = -\frac{2}{\pi} \cdot \frac{1}{z^3\,U(z)} \qquad (10)$$

expression dans laquelle $U(z)$ dépend des fonctions de Bessel d'ordre zéro $J_o(z)$ et $Y_o(z)$

Or,

$$Y_o(z) = -\frac{2}{\pi}(\mathrm{Log}\ 2 - \gamma)\,J_o(z) + \frac{2}{\pi}\left[J_o(z)\,\mathrm{Log}\,|z| + j\,\theta\,J_o(z) + \frac{z^2}{4} - \frac{3\,z^4}{128} \cdots \right]$$

avec $\gamma = 0{,}577\,215$ (constante d'Euler) et θ = Argument de z.

Dans la différence

$$J_o(bz)\,Y_o(az) - J_o(az)\,Y_o(bz),$$

le terme en $j\,\theta$ disparaissant, la fonction $U(z)$ est uniforme et paire.

En conclusion, la fonction $f(z)$ est uniforme et impaire et satisfait ainsi à la condition énoncée ci-dessus.

II. — Calcul de $\int_{c)} f(z)\,dz$

Déterminons le développement asymptotique de la fonction $\dfrac{1}{f(z)}$. Les développements

asymptotiques des fonctions de Bessel $J_0(z)$ et $Y_0(z)$ sont connus [48] :

$$\left\{\begin{array}{l} J_0(z) = \left(\dfrac{2}{\pi z}\right)^{\frac{1}{2}} \left[P(z) \cos\left(z - \dfrac{\pi}{4}\right) - Q(z) \sin\left(z - \dfrac{\pi}{4}\right)\right] \\ Y_0(z) = \left(\dfrac{2}{\pi z}\right)^{\frac{1}{2}} \left[P(z) \sin\left(z - \dfrac{\pi}{4}\right) + Q(z) \cos\left(z - \dfrac{\pi}{4}\right)\right] \end{array}\right. \tag{11}$$

avec, $|\operatorname{Arg} z| < \pi$, et :

$$\left\{\begin{array}{l} P(z) = 1 - \dfrac{1}{(2z)^2} \dfrac{1 \cdot 3^2}{2^4 \cdot 2!} + \dfrac{1}{(2z)^4} \dfrac{1 \cdot 3^2 \cdot 5^2 \cdot 7^2}{2^8 \cdot 4!} - \cdots \\ Q(z) = -\dfrac{1}{2z} \dfrac{1}{2^2} + \dfrac{1}{(2z)^3} \dfrac{1 \cdot 3^2 \cdot 5^2}{2^6 \cdot 3!} - \cdots \end{array}\right. \tag{12}$$

D'où le développement asymptotique de $U(z)$:

$$U(z) = \frac{2}{\pi z} \frac{1}{\sqrt{ab}} \left[[P(az)\, P(bz) + Q(az)\, Q(bz)] \sin(a-b)\, z + [Q(az) P(bz) - P(az)\, Q(bz)] \cos(a-b) z \right] \tag{13}$$

Deux cas sont à envisager :

1°) $\operatorname{Arg} z \neq o$.

On a alors :

$$z^3 U(z) = \frac{2 z^2}{\pi \sqrt{ab}} \left[\left(1 - \frac{1}{2^7 z^2} \left[9\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}\right) - \frac{8}{ab} \right]\right) \sin(a-b)\, z - \left(\frac{1}{8z}\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{b}\right) + \cdots\right) \cos(a-b)\, z \right] \tag{14}$$

Or, en posant $z = x + jy$:

$$\left\{\begin{array}{l} \sin(a-b)\, z = \dfrac{1}{2j} \left[e^{-y(a-b)} [\cos(a-b)\, x + j \sin(a-b)\, x] - e^{y(a-b)} [\cos(a-b)\, x - j \sin(a-b)\, x] \right] \\ \cos(a-b)\, z = \dfrac{1}{2} \left[e^{-y(a-b)} [\cos(a-b)\, x + j \sin(a-b)\, x] + e^{y(a-b)} [\cos(a-b)\, x - j \sin(a-b)\, x] \right] \end{array}\right. \tag{15}$$

Si z est très grand, avec $\operatorname{Arg} z \neq o$, x et y seront très grands. Par conséquent, dans notre étude a étant supérieur à b :

$$\cos(a-b)\, z = -j \sin(a-b)\, z = \frac{1}{2} [\cos(a-b)\, x - j \sin(a-b)\, x]\, e^{y(a-b)} \tag{16}$$

D'où, finalement :

$$z^3 U(z) = \frac{2}{\pi \sqrt{ab}} \left[z^2 - \frac{1}{128} \left[9\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2}\right) - \frac{8}{ab} \right] + \frac{jz}{8}\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{b}\right) + \varepsilon(z) \right] \sin(a-b)\, z$$

et

$$z^3 U(z) \sim \frac{j z^2}{\pi \sqrt{ab}} \exp[-j(a-b) z] \tag{17}$$

2°) Arg $z \to o$

$$z^3\,U(z) \to x^3\,U(x) = \frac{2\,x^2}{\pi\sqrt{ab}}\left| \sin(a-b)\,x + \frac{1}{8\,x}\,\frac{a-b}{a\,b}\cos(a-b)\,x + \eta(x)\right|$$

avec $\eta(x) \sim \frac{\alpha}{x^2} \to o$ si $x \to \infty$

D'où :

$$x^3\,U(x) \sim \frac{2\,x^2}{\pi\sqrt{ab}}\sin\left[(a-b)\left(x + 8\,\frac{1}{ab\,x}\right)\right] \quad (18)$$

On déduit de cette relation que :

a) Les racines α_i de $U(x)$, pour i grand, sont données par :

$$\alpha_i = \frac{m\,\pi}{a-b} - \frac{1}{8\,ab\,\alpha_i}$$

ou :

$$(a-b)\,\alpha_i = m\,\pi - \frac{(a-b)^2}{8\,ab}\,\frac{1}{m\,\pi} \quad (19)$$

b) $x^3\,U(x) \sim 2\,\frac{j\,z^2}{\pi\sqrt{ab}}\,\exp[-j(a-b)\,z]$

quand $(a-b)\,z \to m\,\pi + \frac{\pi}{2}$ avec m grand.

En résumé, quel que soit l'argument de z compris entre $-\pi$ et $+\pi$, nous avons donc :

$$|z^3\,U(z)| \geqslant \frac{|z^2|}{\pi\sqrt{ab}} \quad (20)$$

avec :

$$|z| = R = \left(\frac{2\,m+1}{2}\right)\frac{\pi}{a-b} \text{ et } m \text{ grand}$$

D'où :

$$\left|\int_C f(z)\,dz\right| < \frac{2\sqrt{ab}}{R^2}\,.\,2\,\pi\,R = \frac{4\,\pi\sqrt{ab}}{R} \to o \text{ si } R \to \infty$$

$$\int_C f(z)\,dz \to o \quad \text{si } R \to \infty \quad (21)$$

III. - Calcul du résidu $\mathcal{R}_o$ relatif au pôle zéro d'ordre 3 et détermination de S

On a :

$$\sum_p \mathcal{R}_{(P)} = \mathcal{R}_o = -\frac{2}{\pi}\cdot\frac{1}{2}\left[\frac{d^2(1/U)}{dz^2}\right]_{z=o} = -\frac{2}{\pi}\left[\frac{-U''\,U^2 + 2\,U'^2 U}{2\,U^4}\right]_{z=o} \quad (22)$$

Or, si $z \to o$,

$$U(z) \to \frac{2}{\pi}\,\text{Log}\,\frac{a}{b} \text{ et } U'(z) \to o$$

car :

$$J'_o(z) \to o,\ J_o(z) \to 1$$

et :

$$J^2_o(az) - J^2_o(bz) \sim \frac{b^2-a^2}{2}\,z^2$$

D'où :

$$\mathcal{R}_o = \left(\frac{U''}{\pi\,U^2}\right)_{z=o} \quad (23)$$

Calculons $U''(z)$:

$$U''(z) = b^2\,[J''_o(bz)\,Y_o(az) - J_o(az)\,Y''_o(bz)] + a^2\,[J_o(bz)\,Y''_o(az) - J''_o(az)\,Y_o(bz)] + 2\,ab\,[J'_o(bz)\,Y'_o(az) - J'_o(az)\,Y'_o(bz)]$$

Or :

$$\begin{cases} Y''_o(z) = \dfrac{J''_o(z)}{J_o(z)}\,Y_o(z) + \dfrac{2}{\pi\,z^2\,J_o(z)} \\ Y'_o(z) = \dfrac{J'_o(z)}{J_o(z)}\,Y_o(z) + \dfrac{2}{\pi\,z\,J_o(z)} \end{cases}$$

D'où :

$$U''(z) = U(z)\left[a^2\,\frac{J''_o(az)}{J_o(az)} + b^2\,\frac{J''_o(bz)}{J_o(bz)} + 2\,ab\,\frac{J'_o(az)\,J'_o(bz)}{J_o(az)\,J_o(bz)}\right] - \frac{2}{\pi\,z^2}\cdot\frac{J^2_o(bz) - J^2_o(az)}{J_o(az)\,J_o(bz)} - \frac{4}{\pi\,z}\left[b\,\frac{J'_o(bz)}{J_o(az)} - a\,\frac{J'_o(az)}{J_o(bz)}\right] \quad (24)$$

et, si $z \to o$,

$$U''(z) \to -\frac{1}{\pi}(a^2 + b^2) \operatorname{Log}\frac{a}{b} + \frac{a^2 - b^2}{\pi} \qquad (25)$$

Finalement, compte tenu des expressions (2), (21), (24) et (25), on peut écrire :

$$\sum_p \mathcal{R}_p = \mathcal{R}_o = \frac{-(a^2+b^2)\operatorname{Log} a/b + a^2 - b^2}{4(\operatorname{Log} a/b)^2}$$

$$= -2\sum_{i=1}^{\infty} \mathcal{R}(\alpha_i) = -2S \qquad (26)$$

soit

$$S = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha^2_i} \frac{J_o(a\alpha_i)\, J_o(b\alpha_i)}{J^2_o(a\alpha_i) - J^2_o(b\alpha_i)} - \frac{(a^2 + b^2)\operatorname{Log} a/b - (a^2 - b^2)}{8(\operatorname{Log} a/b)^2} \qquad (27)$$

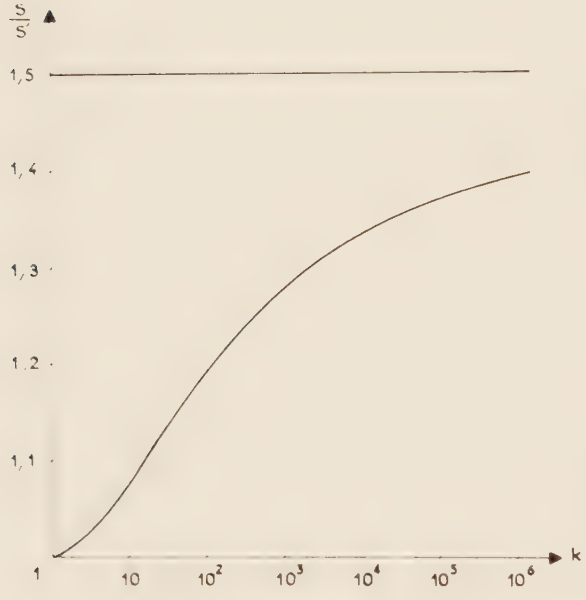


FIG. 24

Rapport $\frac{S}{S'}$ en fonction de $k = \frac{a}{b}$

Cette expression est mathématiquement différente de celle déduite de Crank [49], dont la forme est :

$$S' = \frac{(a - b)^2}{12 \operatorname{Log} a/b} \qquad (28)$$

IV. — Comparaison de S et S' suivant les valeurs de $k = \frac{a}{b}$

Formons le rapport $\frac{S}{S'}$ dont la représentation, en fonction de k, est donnée sur la figure 24.

$$\frac{S}{S'} = \frac{3}{2} \cdot \frac{(k^2 + 1)\operatorname{Log} k - (k^2 - 1)}{(k - 1)^2 \operatorname{Log} k}$$

D'après cette figure, il apparaît que pour les grandes valeurs de k on peut, en utilisant l'expression (28), commettre une erreur de 50 %, qui entraîne la même erreur sur la détermination du coefficient de diffusion D. Par contre, si k est voisin de 1 ($k = 1 + h$), le rapport $\frac{S}{S'}$ est égal à : $1 + \frac{h^2}{60} - \frac{h^3}{60} + \ldots$

Dans le cadre de nos recherches (k de l'ordre de 1,25 entraînant $\frac{S}{S'}$ de l'ordre de 1,001), il est donc légitime de prendre l'expression donnée par Crank [49], mais ce dernier aurait dû préciser le domaine de validité de son résultat car, si pour la plupart des problèmes de diffusion, k n'étant pas très grand, l'approximation S' est satisfaisante, il risque de ne pas en être de même pour des problèmes de conduction calorifique dont la structure mathématique est identique [46].

DEUXIEME PARTIE

Diffusion de l'hydrogène après le chargement cathodique

VIII. — INTRODUCTION

Des cylindres de hauteur h et de rayon R, ainsi que des sphères de rayon a, sont chargés en hydrogène. Ces chargements s'effectuent par électrolyse, de la façon exposée au chapitre (II, A, 1), avec une densité de courant de 0,5 A/dm^2. Afin d'obtenir une concentration uniforme C_0 dans la masse du métal, on choisit le temps d'électrolyse en fonction des dimensions des échantillons et de la valeur trouvée dans la première partie pour le coefficient de diffusion pendant le chargement cathodique.

Jusqu'ici le coefficient de diffusion dû à l'activation thermique était déterminé par dégazage sous vide, à température constante [50], de tels échantillons préalablement chargés en hydrogène. L'inconvénient de cette méthode est que la mise en température de ces échantillons n'est pas instantanée et cela joue un rôle non négligeable sur le résultat obtenu.

Afin de réaliser un pur phénomène de diffusion dû à l'activation thermique, en collaboration avec J. Plusquellec, nous avons construit deux appareils de dégazage et mis au point deux types de programmes de chauffage, l'un linéaire et l'autre hyperbolique, tous deux à vitesse lente de montée en température de façon que, à tout instant, le gradient de température à l'intérieur de l'échantillon soit pratiquement nul. La vitesse maximale utilisée est de 200°/h, quant à la vitesse minimale elle a été fixée à 25°/h afin d'obtenir une cinétique de dégazage décelable.

IX. — DESCRIPTION DES APPAREILS ET ÉTALONNAGE (fig. 25)

Les appareils de dégazage sont composés des mêmes éléments que ceux décrits au chapitre II à une seule exception près : la cellule à électrolyse avec sa régulation thermique est remplacée par un tube en quartz à l'intérieur d'un four électrique du type « Chevenard » pour les températures supérieures à l'ambiante et par un tube en pyrex à l'intérieur d'un vase Dewar pour les températures inférieures à l'ambiante. Dans ce cas, le vase Dewar est rempli d'un mélange réfrigérant composé d'acétone et de neige carbonique.

L'étalonnage du volume V de l'enceinte dans laquelle est refoulé l'hydrogène et celui de la jauge de Pirani ont été effectués de la même façon qu'au chapitre III, mais, étant donné les quantités plus faibles d'hydrogène désorbé par les échantillons, les ballons utilisés ont été choisis plus petits. On a trouvé respectivement pour le premier et le deuxième appareil, à 2 % près :

$$V_1 = 1.550 \text{ cm}^3 \quad \text{et} \quad V_2 = 1.570 \text{ cm}^3$$

Par ailleurs, pour des études ne rentrant pas dans le cadre de ce présent travail, et afin de séparer l'hydrogène dans un mélange de gaz, nous avons construit un troisième appareil composé des mêmes éléments que les deux précédents mais pour lequel les deux tubes de dégazage sont remplacés par un filtre au palladium porté à 450°. L'amont de ce filtre est relié aux ballons des deux autres appareils par l'intermédiaire d'un robinet à 3 voies.

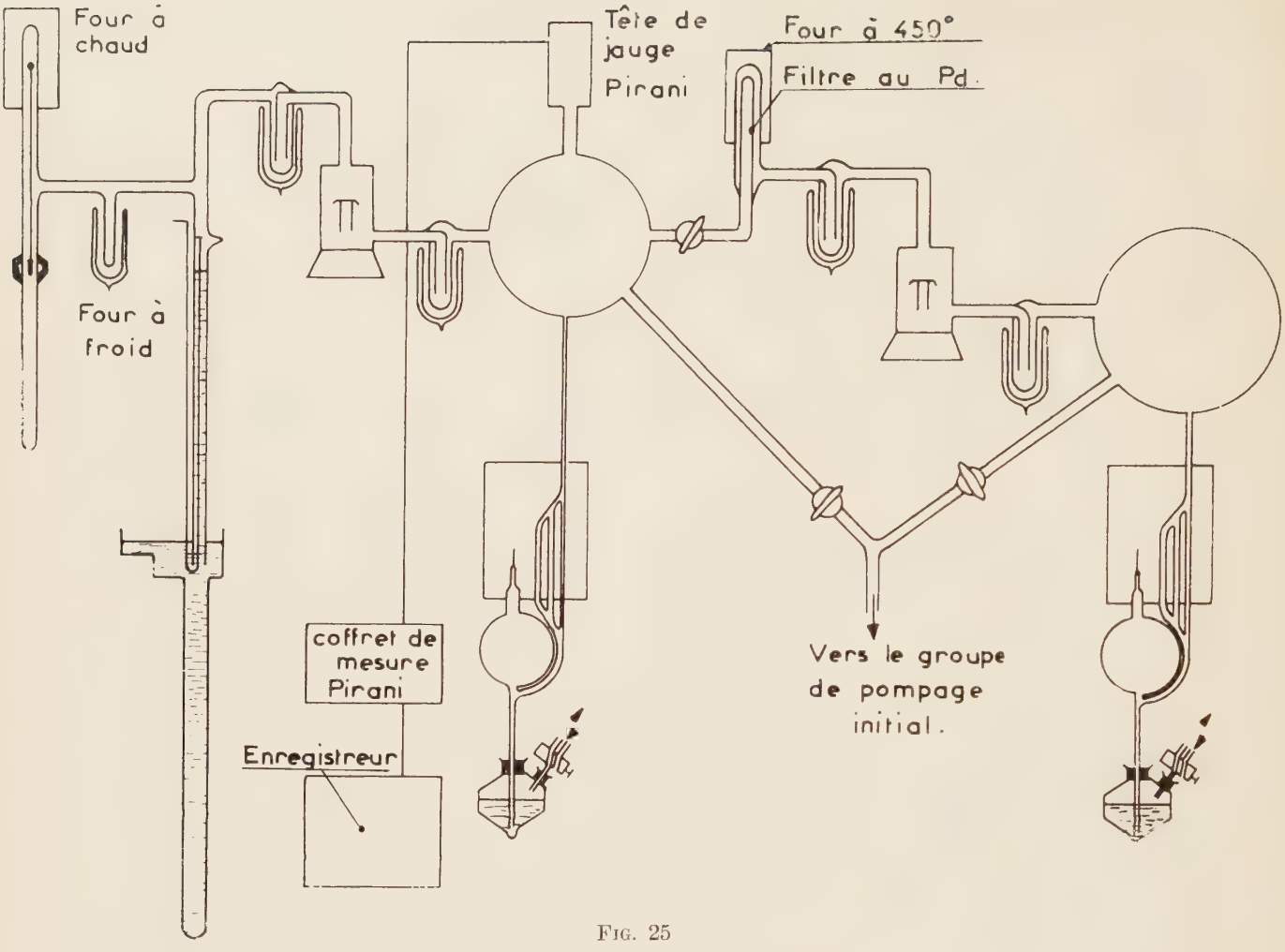


FIG. 25

Schéma de l'appareil de dégazage.

X. — DÉGAZAGE AVEC UNE MONTÉE EN TEMPÉRATURE LINÉAIRE [14]

A) Etude mathématique pour les cylindres

Des cylindres de rayon R et de hauteur h ont été uniformément chargés en hydrogène avec une concentration C_0 avant d'être introduits dans le tube de dégazage de l'appareil décrit au chapitre IX et dans lequel on réalise une montée en température linéaire.

$$T = T_0 + \alpha t \qquad (1)$$

T_0 étant la température au moment de l'introduction de l'échantillon et α le coefficient de montée en température.

Le coefficient de diffusion D, dû à l'activation thermique, est lié à la température par l'expression :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right) \qquad (2)$$

dans laquelle ε est l'énergie d'activation de ce processus de diffusion.

Ce coefficient de diffusion D étant indépendant des coordonnées d'espace, l'équation de la diffusion s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \qquad (3)$$

Par ailleurs, la relation (2) nous conduit à définir un nouveau temps :

$$u = \int_0^t \exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right) dt \qquad (4)$$

et l'équation aux dérivées partielles (3) prend alors la forme plus simple :

$$\frac{\partial C}{\partial u} = D_o \nabla^2 C \qquad (5)$$

dans laquelle, étant donné la symétrie de révolution du problème :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Cette équation étant du type à variables séparées, on peut écrire la solution générale sous la forme :

$$C = \sum_{m,\mu} C_{m,\mu} J_o(\mu r) \sin\left(m\pi\frac{z}{h}\right) \times \exp\left[-\left(\mu^2 + m^2\frac{\pi^2}{h^2}\right) D_o u\right] \qquad (6)$$

où J_o est la fonction de Bessel de première espèce et d'ordre zéro. (Le cylindre étant plein, la solution Y_o, fonction de Bessel de deuxième espèce et d'ordre zéro, ne peut convenir.)

Les conditions aux limites :

$$\left.\begin{array}{l} C = 0 \text{ pour } r = R, \forall z \\ C = 0 \text{ pour } z = 0 \text{ et } z = h, \forall r \end{array}\right\} \forall u \geqslant 0$$

entraînent :

$$\begin{cases} J_o(\mu R) = 0 \\ \sin(m\pi) = 0 \end{cases}$$

Si l'on désigne par β_j la $j^{ème}$ racine de $J_o(x) = 0$, on en déduit :

$$\begin{cases} \mu R = \beta_i \\ m \in \mathbb{N}^* \end{cases} \qquad (7)$$

La condition initiale :

$$C = C_o, \quad \begin{cases} \forall\ r \in [o, R[\\ \forall\ z \in]o, h[\end{cases} \quad \text{pour } u = 0$$

s'écrit, compte tenu du résultat (7) :

$$C_o = \sum_{m,j} C_{m,j} J_o\left(\beta_i \frac{r}{R}\right) \sin\left(m\pi\frac{z}{h}\right) \qquad (8)$$

En considérant cette expression comme un développement en série de Fourier de C_o, on en déduit :

$$\frac{C_o}{m}(1 - \cos m\pi) = \frac{\pi}{2}\sum_j C_{m,i} J_o\left(\beta_i \frac{r}{R}\right), \qquad (9)$$

développement dans lequel :

$$m = 2i \Rightarrow C_{2i,j} = 0$$

$$m = 2i + 1 \Rightarrow \frac{4 C_o}{(2i+1)\pi} = \sum_j C_{2i+1,j} J_o\left(\beta_i \frac{r}{R}\right)$$

Cette dernière relation est un développement de Fourier-Bessel de la fonction : $\dfrac{4 C_o}{(2i+1)\pi}$

Les coefficients $C_{2i+1,j}$ de ce développement sont connus [48] :

$$C_{2i+1,j} = \frac{8 C_o}{\pi(2i+1)\beta^2_j J^2_1(\beta_j)} \int_o^{\beta_j} z J_o(z)\, dz$$

ou :

$$C_{2i+1,j} = \frac{8 C_o}{\pi(2i+1)\beta_j J_1(\beta_j)} \qquad (10)$$

expressions dans lesquelles J_1 est la fonction de Bessel de première espèce et d'ordre un.

Par conséquent, l'état des concentrations, solution de (5), s'écrit :

$$C(u, r, z) = \frac{8 C_o}{\pi}\sum_{i=o}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\sin\left[(2i+1)\pi\frac{z}{h}\right]}{2i+1} \frac{J_o\left(\beta_i \frac{r}{R}\right)}{\beta_j J_1(\beta_j)} \times \exp(-A_{ij} D_o u) \qquad (11)$$

avec :

$$A_{ij} = (2i+1)^2 \pi^2 h^{-2} + \beta^2_j R^{-2}$$

Le volume W d'hydrogène non désorbé, à l'instant t, est :

$$W = \int_o^R \int_o^h C \cdot 2\pi r\, dr\, dz \qquad (12)$$

et, en tenant compte de (11), on obtient :

$$W = \frac{32\, R^2\, h\, C_o}{\pi} \sum_{i=o}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp\,(-A_{ij}\, D_o\, u)}{(2\,i+1)^2\, \beta^2_j} \qquad (13)$$

Or, si V est le volume d'hydrogène désorbé au même instant, on a :

$$V + W = \pi\, R^2\, h\, C_o \qquad (14)$$

d'où :

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{dW}{dt} \qquad (15)$$

La vitesse de dégazage présentant un maximum à l'instant t_m où la température est T_m (fig. 26), sa dérivée par rapport au temps est donc nulle :

$$\left[\frac{d^2 W}{dt^2} \right]_{t=t_m} = 0 \qquad (16)$$

Or :

$$\frac{d^2 W}{dt^2} = \frac{32\, R^2 h\, C_o\, D}{\pi} \sum_{i=o}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{A_{ij}\, \exp(-A_{ij}\, D_o\, u)}{(2\,i+1)^2\, \beta^2_j}$$

$$\times \left| A_{ij}\, D_o \exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right) - \frac{\varepsilon}{KT^2} \frac{dT}{dt} \right| \qquad (17)$$

La relation (16) s'écrit alors, en posant $U = u\,(t_m)$:

$$\sum_{i=o}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{A_{ij}\, \exp\,(-A_{ij}\, D_o\, U)}{(2\,i+1)^2\, \beta^2_j}$$

$$\times \left| A_{ij}\, D_o \exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right) - \frac{\varepsilon}{KT^2} \frac{dT}{dt} \right|_{t=t_m} = 0 \qquad (18)$$

Dans le cas présent de la montée en température linéaire, $\frac{dT}{dt} = \alpha$, la relation (18) relie les valeurs de D_o, ε, R, h, α, T_o et T_m. Chaque expérience conduit finalement à une relation entre D_o et ε.

B) Etude mathématique pour les sphères

Les équations (1) à (5) restent valables mais, pour les sphères, nous avons :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}$$

L'intégrale de l'équation aux dérivées partielles (5), dans le cas où les conditions initiales sont :

$$C = C_o,\ \forall\, r \in [o, a[,\ \text{pour}\ u = 0$$

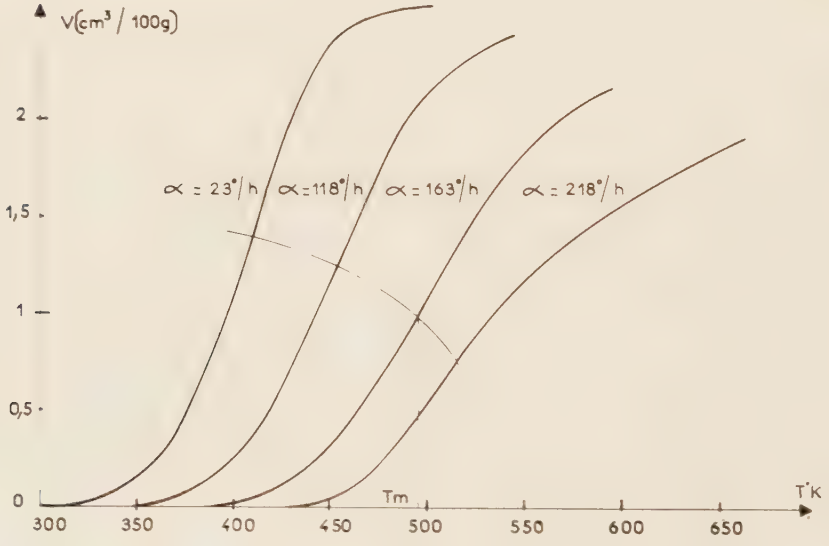


FIG. 26

Volume d'hydrogène désorbé en fonction de la température pour différentes valeurs de α.

et les conditions aux limites :

$$C = o, \ \forall \ u \geqslant o \qquad \text{pour } r = a,$$

est connue sous la forme :

$$C = -\frac{2\,C_o}{\pi}\,\frac{a}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n}\,\sin\left(n\,\pi\,\frac{r}{a}\right) \times \exp\left(-n^2\,\pi^2\,\frac{D_o\,u}{a^2}\right) \qquad (19)$$

Le volume d'hydrogène non désorbé, à l'instant t, a par conséquent pour expression :

$$W = \int_o^a 4\,\pi\,r^2\,C\,dr = \frac{8\,C_o}{\pi}\,a^3\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\,\exp\left(-n^2\,\pi^2\,\frac{D_o\,u}{a^2}\right) \qquad (20)$$

D'où :

$$\frac{d^2\,W}{dt^2} = 8\,\pi\,C_o\,D\,a \times \sum_{n=1}^{\infty}\left[n^2\,\pi^2\,\frac{D_o\exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right)}{a^2} - \frac{\varepsilon}{KT^2}\,\frac{dT}{dt}\right] \times \exp\left(-n^2\,\pi^2\,\frac{D_o\,u}{a^2}\right) \qquad (21)$$

La vitesse de dégazage présentant un maximum à l'instant t_m où la température est T_m, on a donc :

$$\sum_{n=1}^{\infty}\left[n^2\,\pi^2\,\frac{D_o\exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right)}{a^2} - \frac{\varepsilon}{KT^2}\,\frac{dT}{dt}\right]_{t=t_m} \times \exp\left(-n^2\,\pi^2\,\frac{D_o\,U}{a^2}\right) = 0 \qquad (22)$$

avec $U = u\,(t_m)$.

Dans le cas présent de la montée en température linéaire, $\frac{dT}{dt} = \alpha$, la relation (22) relie les valeurs de D_o, ε, a, α, T_o et T_m. Chaque expérience conduit finalement à une relation entre D_o et ε.

C) Détermination des paramètres de la diffusion D_o et ε

Le dégazage des cylindres et des sphères, avec une montée en température linéaire, conduit respectivement aux expressions (18) et (22) qui sont toutes deux difficilement exploitables. En effet, chaque expérience nous donne une relation entre D_o et ε et impose donc la détermination, au moyen d'un calculateur électronique, de D_o en fonction de ε. Toutes ces courbes, $D_o = f(\varepsilon)$, se coupent théoriquement en un point dont les coordonnées sont les valeurs des paramètres D_o et ε de la diffusion (fig. 27).

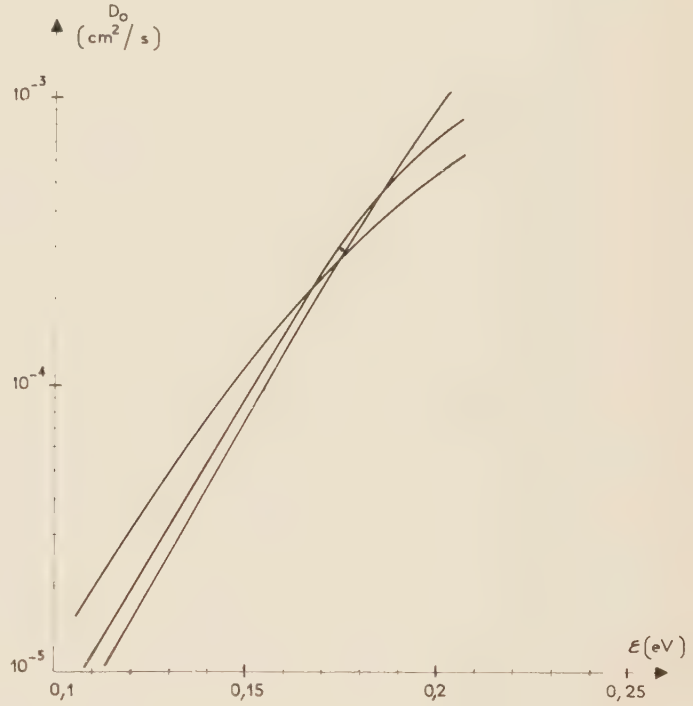


FIG. 27

Détermination de D_o et ε.

Cette méthode ayant été appliquée à des cylindres en acier extra-doux, recuits sous vide pendant une heure à 900°, puis chargés électrolytiquement en hydrogène, nous avons obtenu avec trois expériences :

$$D_o = 3 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}^2/\text{s} \quad \text{et} \quad \varepsilon = 0{,}175\ \text{eV}.$$

XI. — RECHERCHE ET UTILISATION D'UN PROGRAMME OPTIMAL DE MONTÉE EN TEMPÉRATURE [15]

A) Introduction

La recherche des valeurs des paramètres D_o et ε de la diffusion, par dégazage d'échantillons avec une montée en température linéaire, exige de faire de longs et nombreux calculs sur un calculateur électronique. Par ailleurs, l'intersection des courbes $D_o = f(\varepsilon)$ conduit à un nuage de points et les valeurs de D_o et ε ne sont déterminées qu'avec une précision assez faible. Afin d'améliorer ce résultat, nous avons cherché un programme optimal de montée en température $T(t)$ au lieu de le choisir, *à priori*, linéaire.

B) Recherche mathématique de ce programme

Dans le chapitre précédent, nous avons obtenu les expressions (X, 18) et (X, 22) qui peuvent respectivement s'écrire :

$$\sum_{i=o}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{A_{ij}}{(2i+1)^2\,\beta_j^2}\exp\,(-A_{ij}D_oU)\times\left[1-A_{ij}\,D_o\frac{KT^2}{\varepsilon}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right)\frac{dt}{dT}\right]_{t=tm}=0 \qquad (1)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty}\left[1-n^2\pi^2\frac{D_o}{a^2}\frac{KT^2}{\varepsilon}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right)\frac{dt}{dT}\right]_{t=tm}\times\exp\left(-n^2\pi^2\frac{D_oU}{a^2}\right)=0 \qquad (2)$$

Afin de trouver un système de coordonnées réduites pour lequel les points figuratifs expérimentaux soient alignés, nous choisissons la fonction $T(t)$ de façon qu'il ne reste qu'une inconnue $X = D_oU$ dans ces expressions (1) et (2).

Pour cela, posons :

$$v=\frac{KT^2}{\varepsilon}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right)\frac{dt}{dT} \qquad (3)$$

et identifions u et v, ce qui conduit aux relations :

$$\begin{cases}\dfrac{du}{dt}=\dfrac{dv}{dt} & \forall\, t\geqslant 0\\ u=v \text{ à un instant } t \text{ donné.}\end{cases} \qquad (4)$$

La première relation (4) nous donne l'équation différentielle :

$$T\frac{d^2T}{dt^2}-2\left(\frac{dT}{dt}\right)^2=0 \qquad (5)$$

qui admet pour solution la montée en température hyberbolique :

$$\frac{1}{T}=\frac{1}{T_o}-\mu t \qquad (6)$$

Les expressions de u et de v deviennent alors :

$$u=\frac{K}{\mu\varepsilon}\left[\exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right)-\exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT_o}\right)\right] \qquad (7)$$

$$v=\frac{K}{\mu\varepsilon}\exp\,-\frac{\varepsilon}{KT} \qquad (8)$$

et la deuxième relation (4) est satisfaite si T_o est suffisamment faible pour que :

$\exp\,(-\varepsilon/KT_o)$ soit négligeable.

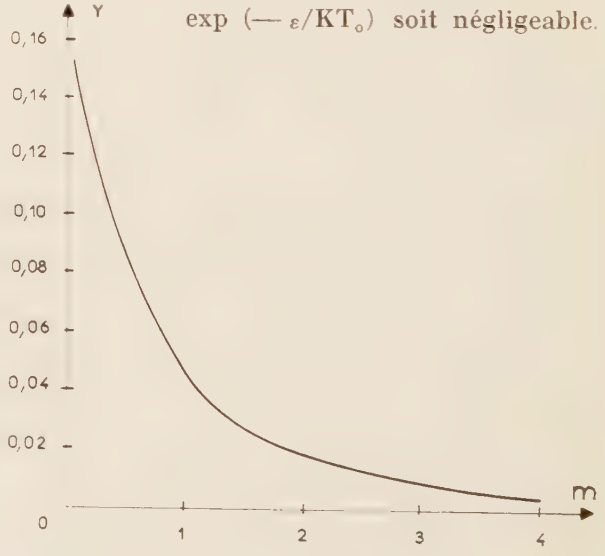


FIG. 28

Solution $Y = f(m)$ de l'équation (12).

C) Application aux cylindres

Avec une montée en température hyberbolique du type (6), la relation (1) s'écrit :

$$\sum_{i=0}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{A_{ij}}{(2i+1)^2\beta_j^2}(1-A_{ij}X)\cdot\exp(-A_{ij}X)=0 \qquad (9)$$

avec

$$X = D_0 U - \frac{D_0 K}{\mu\,\varepsilon}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT_m}\right) \qquad (10)$$

Si nous considérons les grandeurs sans dimensions

$$\left.\begin{aligned} Y &= \frac{X}{R^2},\ m = \frac{R}{h} \\ \alpha_{ij} &= A_{ij}R^2 = \beta_j^2 + \pi^2(2i+1)^2 m^2, \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

l'équation (9) prend la forme :

$$\sum_{i=0}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\frac{\alpha_{ij}(1-\alpha_{ij}Y)\cdot\exp(-\alpha_{ij}Y)}{(2i+1)^2\beta_j^2}=0 \qquad (12$$

qui n'admet, pour une valeur de m, qu'une seule racine Y.

La courbe $Y = f(m)$, déterminée au moyen d'un calculateur électronique, a été représentée sur la figure 28.

En conclusion de cette étude, nous voyons qu'à une expérience correspond une valeur de m d'où une valeur de Y, et qu'il est alors intéressant de porter sur un graphique $\mathrm{Log}(\mu X) = \mathrm{Log}(\mu R^2 Y)$ en fonction de $1/T_m$. Les points figuratifs doivent se situer sur une droite de pente $-\frac{\varepsilon}{K}$ et d'ordonnée à l'origine $\mathrm{Log}(D_0 K/\varepsilon)$. Les paramètres de la diffusion, D_0 et ε, peuvent ainsi être très facilement déterminés.

D) Application aux sphères

Avec une montée en température hyperbolique du type (6), la relation (2)s'écrit :

$$\sum_{n=1}^{\infty}(1-n^2Z)\cdot\exp(-n^2Z)=0 \qquad (13)$$

avec :

$$Z = D_0\frac{\pi^2}{a^2}\frac{K}{\mu\,\varepsilon}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT_m}\right) \qquad (14)$$

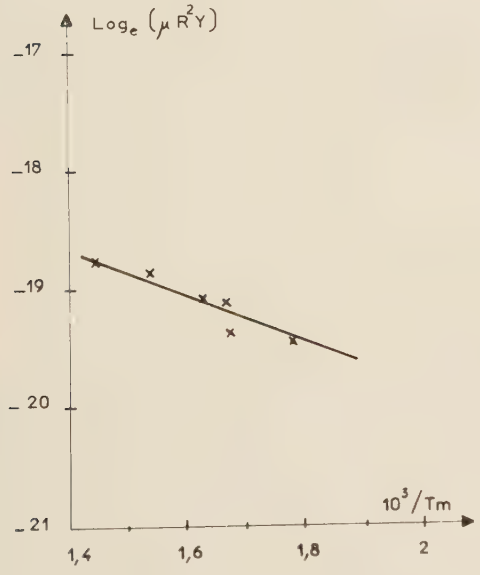


Fig. 29

Résultats expérimentaux. Cas des cylindres.

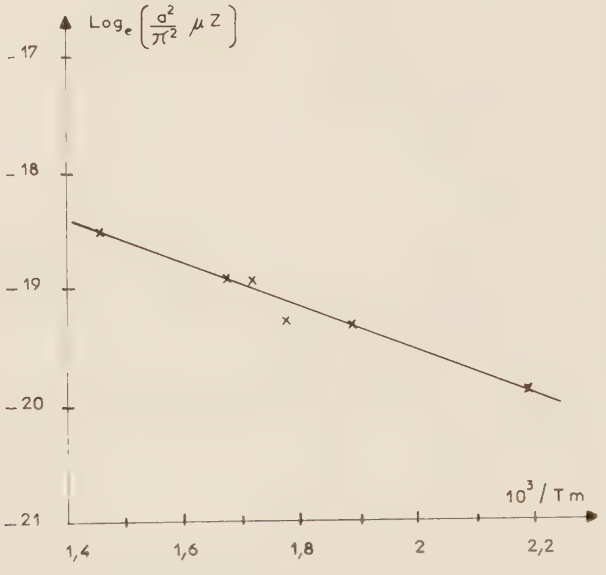


Fig. 30

Résultats expérimentaux. Cas des sphères.

L'équation (13) n'admet qu'une racine qui est : Z = 0,78569 et nous voyons, comme pour les cylindres, qu'il est intéressant de porter sur un graphique

$$\mathrm{Log}\left(\frac{a^2}{\pi^2}\cdot\mu\,Z\right)$$

en fonction de $1/T_m$. Les points figuratifs doivent alors se situer sur la même droite que ceux relatifs aux cylindres.

E) Résultats expérimentaux

Cette étude mathématique ayant été faite, nous avons effectué des dégazages de cylindres et de sphères, préalablement recuits sous vide à 900°, chargés uniformément en hydrogène, en réalisant des montées en température hyperboliques. La désorption étant nulle à 190° K, cette température est donc suffisamment basse pour être prise comme température initiale.

Nous avons alors porté sur les figures 29 et 30 les logarithmes néperiens de $\mu R^2 Y$ et de $a^2 \mu Z/\pi^2$ en fonction de $1/T_m$ et avons constaté que les points figuratifs sont alignés d'une façon très satisfaisante. Dans le cas des cylindres et dans celui des sphères nous avons déterminé la droite de régression dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de trouver les valeurs des paramètres de la diffusion. Les valeurs numériques ainsi obtenues sont :

$\varepsilon = 0{,}179$ eV $\quad D_0 = 3{,}11 \cdot 10^{-4}$ cm²/s
dans le cas des cylindres,

$\varepsilon = 0{,}171$ eV $\quad D_0 = 3{,}12 \cdot 10^{-4}$ cm²/s
dans le cas des sphères;

pour une diffusion due à la seule activation thermique et pour des températures inférieures à 450°.

XII. — CONCLUSION

Dans cette étude sur la diffusion de l'hydrogène après le chargement cathodique nous avons mis au point deux méthodes. Pour la première nous avons choisi un programme de chauffage linéaire et pour la deuxième nous avons montré qu'un programme hyperbolique s'avérait plus judicieux. En effet, avec des montées en température hyperboliques, il suffit d'avoir tracé une fois pour toutes une courbe $Y = f(m)$ dans le cas des cylindres ou d'avoir déterminé la racine unique de l'équation (XI, 13) dans le cas des sphères. La méthode ensuite est simple et permet, avec précision, la détermination des paramètres de la diffusion D_0 et ε. En ce qui concerne les résultats, nous constatons une excellente concordance quel que soit le programme de montée en température et la géométrie des échantillons.

Enfin, la relation $D = D_0 \exp(-\varepsilon/KT)$ nous donne à 25°, à partir des valeurs de D_0 et ε trouvées aux chapitres X et XI pour un acier extra-doux préalablement recuit sous vide :

$$D_{25^\circ} = 3{,}4 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{cm^2/s}$$

Cette valeur étant pratiquement dix fois plus faible que celle trouvée pour le phénomène de diffusion pendant le chargement cathodique, il semble certain que ces deux types de diffusion, pendant et après le chargement cathodique, n'ont pas lieu suivant le même processus.

TROISIEME PARTIE

Etude théorique de la diffusion

XIII. — MOUVEMENT AU HASARD DANS LA DIFFUSION D'UN INTERSTITIEL A L'INTERIEUR D'UN RÉSEAU MÉTALLIQUE

A) Introduction

Lors de la diffusion d'un interstitiel dans un réseau métallique, la concentration en cet interstitiel est généralement faible. En particulier, avec nos conditions normales de chargement électrolytique, l'hydrogène introduit dans le fer n'occupe que $5 \cdot 10^{-5}$ des positions d'équilibre tétraédrales et nous avons montré expérimentalement (§ IV B et C) que le coefficient de diffusion ne dépendait pas de la concentration. Nous pouvons donc admettre que la probabilité $f\,dX$ pour qu'une particule, initialement en un point d'abscisse x, se trouve, au bout de l'unité de temps, à l'intérieur du segment $[x + X, x + X + dX]$ ne dépend pas de la concentration $C(x)$ mais ne dépend que de X.

D'où $f = f(X)$ avec $\int_{-\infty}^{+\infty} f(X)\,dX = 1$ (1)

B) Flux de particules, diffusant suivant un mode interstitiel, dans un réseau métallique

D'après une communication de A. D. Le Claire [51], sur les déplacements au hasard, on peut, en appliquant cette théorie à notre étude, déterminer la quantité d'interstitiel traversant statistiquement dans le sens des x positifs, l'unité de surface d'un plan d'abscisse x_0, pendant l'unité de temps. Cette quantité étant le flux de l'interstitiel diffusant, à travers le plan d'abscisse x_0, sera désignée par $F(x_0)$.

Afin de déterminer ce flux, désignons par $P_+(x_0 - x)$ et $P_-(x_0 - x)$ les probabilités pour qu'une particule située à un instant donné dans le plan d'abscisse x, respectivement inférieure et supérieure à x_0, se trouve de l'autre côté du plan d'abscisse x_0 au bout de l'unité de temps.

On a alors :

$$\begin{cases} P_+(x_0 - x) = \displaystyle\int_{x_0 - x}^{+\infty} f(X)\, dX \\ P_-(x_0 - x) = \displaystyle\int_{-\infty}^{x_0 - x} f(X)\, dX \end{cases} \tag{2}$$

Par conséquent, les quantités d'interstitiel traversant l'unité de surface du plan d'abscisse x_0, pendant l'unité de temps, dans le sens des x positifs (F_+) et dans le sens des x négatifs (F_-) auront pour expression :

$$\begin{cases} F_+ = \displaystyle\int_{-\infty}^{x_0} C(x)\, P_+(x_0 - x)\, dx \\ F_- = \displaystyle\int_{x_0}^{+\infty} C(x)\, P_-(x_0 - x)\, dx \end{cases} \tag{3}$$

Et finalement :

$$F = F_+ + F_- \tag{4}$$

En utilisant le développement de Taylor de $C(x)$ au voisinage de x_0,

$$C(x) = C(x_0) + (x - x_0)\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=x_0} + \frac{(x - x_0)^2}{2!}\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_{x=x_0} + \ldots, \tag{5}$$

et en le reportant dans (3), l'expression (4) prend la forme :

$$\begin{aligned} F(x_0) = {} & C(x_0)\left[\int_{-\infty}^{x_0} P(x_0 - x)\, dx - \int_{x_0}^{+\infty} P(x_0 - x)\, dx\right] \\ & + \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=x_0}\left[\int_{-\infty}^{x_0} (x - x_0)\, P_+(x_0 - x)\, dx - \int_{x_0}^{+\infty} (x - x_0)\, P_-(x_0 - x)\, dx\right] \\ & + \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_{x=x_0}\left[\int_{-\infty}^{x_0} (x - x_0)^2 P_+(x_0 - x)\, dx - \int_{x_0}^{+\infty} (x - x_0)^2 P_-(x_0 - x)\, dx\right] \\ & + \ldots \end{aligned} \tag{6}$$

Toutes les intégrales figurant dans $F(x_0)$ s'intègrent par parties, en les prenant sous la forme $\int P_+\, dv$ ou $\int P_-\, dv$, et le résultat de ces intégrations nous donne :

$$F(x) = \bar{X}\, C(x) - \frac{\overline{X^2}}{2!}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) + \frac{\overline{X^3}}{3!}\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) + \ldots \tag{7}$$

avec :

$$\begin{cases} \bar{X} = \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} X f(X)\, dX \\ \overline{X^2} = \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} X^2 f(X)\, dX \\ \ldots \end{cases} \tag{8}$$

Nous allons dans les deux chapitres suivants utiliser ce résultat.

XIV. — DIFFUSION D'UN INTERSTITIEL DANS UNE STRUCTURE POLYCRISTALLINE EN L'ABSENCE DE CHAMP

A) Probabilité pour qu'une particule diffusante ait une énergie supérieure à ε

Nous pouvons supposer que notre système de particules identiques forme un gaz monoatomique parfait.

Il a été établi [52] que les statistiques quantiques de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac convergent vers la statistique classique de Maxwell-Boltzmann lorsque le paramètre de dégénérescence

$$\delta = \frac{n h^3}{(2 \pi m K T)^{3/2}} \qquad (1)$$

est petit devant l'unité. Dans cette expression (1), n représente le nombre de particules par unité de volume et m leur masse. Si nous déterminons ce paramètre de dégénérescence pour l'hydrogène diffusant, suivant un mode interstitiel, à l'intérieur du réseau du fer à 25°, nous obtenons :

$$\delta = 10^{-24}\, n \quad (n \text{ exprimé en cm}^{-3})$$

Or, en un point où la concentration en hydrogène est de 6 cm³, dans les conditions normales, par 100 g de fer, on a :

$$n = 2{,}5 \cdot 10^{19} \text{ particules/cm}^3$$

D'où :

$$\delta = 2{,}5 \cdot 10^{-5} \ll 1$$

La statistique classique est donc valable et c'est celle-ci que nous considérerons. Par conséquent, la probabilité pour qu'une particule ait son énergie comprise entre E et E + dE est :

$$\mathcal{F}(E)\, dE = \frac{2\pi}{(\pi K T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{E}{K T}\right) \sqrt{E}\, dE \qquad (2)$$

et la probabilité $\mathcal{P}$, pour qu'une particule ait son énergie supérieure à ε est :

$$\mathcal{P} = \int_{\varepsilon}^{+\infty} \mathcal{F}(E) dE \qquad (3)$$

Soit, en utilisant la variable réduite :

$$\varphi = \sqrt{\frac{E}{KT}}$$

$$\mathcal{P} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\frac{\varepsilon}{KT}}}^{+\infty} \varphi^2 \exp(-\varphi^2)\, d\varphi \qquad (4)$$

Par intégration par parties, cette probabilité $\mathcal{P}$ peut s'écrire :

$$\mathcal{P} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\varepsilon}{KT}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right) + \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{\varepsilon}{KT}} \qquad (5)$$

où erfc θ désigne la fonction d'erreur complémentaire définie par :

$$\operatorname{erfc} \theta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\theta}^{+\infty} \exp(-\varphi^2)\, d\varphi \qquad (6)$$

Afin d'étudier l'importance relative des deux termes de l'expression (5), nous avons

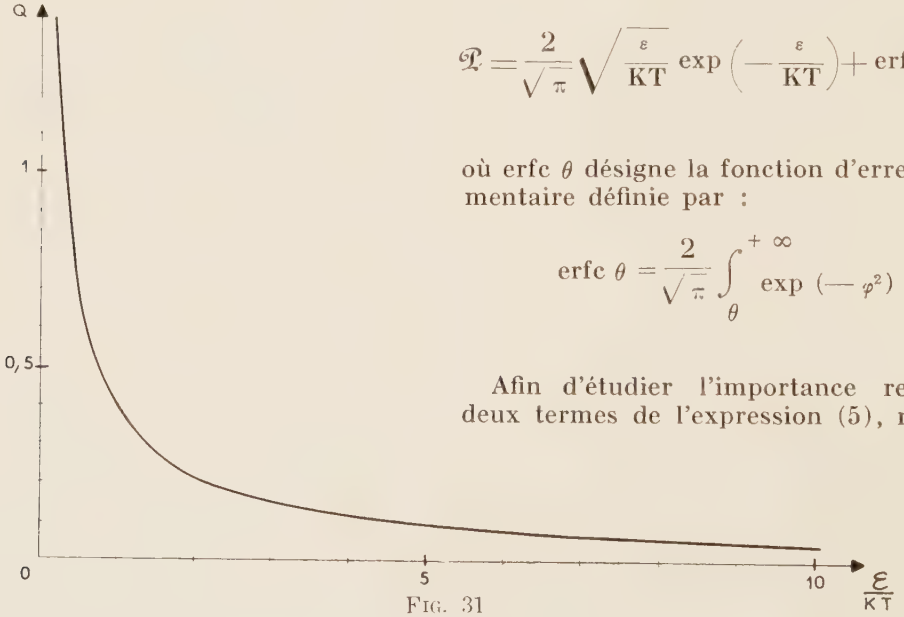


FIG. 31

Représentation de $Q = \dfrac{\operatorname{erfc} \sqrt{\frac{\varepsilon}{KT}}}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\varepsilon}{KT}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right)}$ en fonction de $\frac{\varepsilon}{KT}$

porté sur la figure 31 les valeurs du rapport

$$Q = \frac{\operatorname{erfc}\sqrt{\frac{\varepsilon}{KT}}}{\frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{\varepsilon}{KT}}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right)} \qquad (7)$$

en fonction de $\frac{\varepsilon}{KT}$.

On constate que si ε/KT est supérieur à 3, ce qui est le cas pour la diffusion de l'hydrogène dans le réseau du fer, d'une part, pendant le chargement cathodique à des températures inférieures à 40° et, d'autre part, après le chargement cathodique jusqu'à 400°, Q est inférieur à 0,15. On peut donc le considérer comme un terme correctif et $\mathcal{T}$ se met alors sous la forme :

$$\mathcal{T} = (1 + Q)\frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{\varepsilon}{KT}}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right) \qquad (8)$$

B) Détermination du coefficient de diffusion

La matrice métallique étant macroscopiquement homogène, le déplacement d'une particule de $+X$ ou de $-X$ est également probable en l'absence de champ.

D'où $X = O$, $\overline{X^3} = O$,....

L'expression (XIII, 7) s'écrit donc :

$$F(x) = -\frac{\overline{X^2}}{2!}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) - \frac{\overline{X^4}}{4!}\left(\frac{\partial^3 C}{\partial x^3}\right) + \ldots \qquad (9)$$

Si nous négligeons $\frac{X^4}{4!}\frac{\partial^3 C}{\partial x^3}$ et les termes de plus haut degré, nous obtenons la loi de Fick :

$$F(x) = -D\frac{\partial C}{\partial x} \qquad (10)$$

avec $$D = \frac{\overline{X^2}}{2}.$$

Dans cette expression du coefficient de diffusion, qui est connue sous le nom de relation d'Einstein [53], $\overline{X^2}$ est la valeur moyenne de X^2 pendant l'unité de temps. Afin de calculer $\overline{X^2}$, désignons par x_i la composante d'un bond suivant l'axe $o\,x$, par $1/\nu$ la durée moyenne de ce bond et par $\mathcal{T}$ la probabilité pour qu'une particule franchisse la barrière de potentiel située entre deux positions d'équilibre voisines distantes de Λ.

On a alors

$$X^2 = \left(\sum_i x_i\right)^2 = \sum_i \overline{x_i^2} + \sum_{i}\sum_{i \neq j} \overline{x_i\, x_j} \qquad (11)$$

Or, à partir des théories sur les grands nombres, et en l'absence de champ, il a été établi [54 à 56] que :

$$\sum_j \sum_{i \neq j} \overline{x_i\, x_j} = O$$

D'où

$$\overline{X^2} = \sum_i \overline{x_i^2} = \nu\,\mathcal{T}\,\overline{x^2} \qquad (12)$$

La diffusion ayant lieu dans une structure polycristalline, pseudo-isotrope par compensation réciproque, toutes les particules, situées à un instant donné dans un plan d'abscisse constante x, peuvent quitter leur position d'équilibre dans toutes les directions avec la même probabilité. Cette probabilité, pour que le saut ait lieu dans une direction faisant un angle θ avec $o\,x$, est :

$$\frac{1}{2}\sin\theta\, d\,\theta$$

D'où

$$\overline{x^2} = \int_0^{\pi} \Lambda^2 \cos^2\theta \cdot \frac{1}{2}\sin\theta\, d\,\theta = \frac{\Lambda^2}{3} \qquad (13)$$

et finalement :

$$D = \frac{\overline{X^2}}{2} = \frac{\nu\mathcal{T}}{2}\overline{x^2} = \frac{\nu\mathcal{T}\Lambda^2}{6} = \frac{\mathcal{T}\,\Lambda\,U}{6} \qquad (14)$$

expression dans laquelle $U = \nu\,\Lambda$ est la vitesse moyenne au cours d'un bond.

D'après Seitz [57] et Eyring [58], pour de faibles valeurs de l'énergie d'activation, la vitesse moyenne au cours d'un bond, c'est-à-dire dans une direction joignant une position d'équilibre à une position d'équilibre voisine, est :

$$U = \sqrt{\frac{KT}{2\pi m}} \qquad (15)$$

D'où

$$D = (1 + Q)\frac{\Lambda}{6\pi}\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right) \qquad (16)$$

Sur la figure 32, nous avons porté les valeurs du logarithme de $(1 + Q)\exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right)$ en fonction de ε/KT. Nous avons gradué l'axe des abscisses en températures pour les deux énergies d'activation obtenues aux chapitres V, X et XI, et nous avons constaté que, dans notre domaine expérimental, la courbe tracée est peu différente de la deuxième bissectrice. En conséquence, on peut négliger Q et écrire :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{KT}\right) \qquad (17)$$

avec

$$D_0 = \frac{\Lambda}{3\pi}\sqrt{\frac{\varepsilon}{2m}}$$

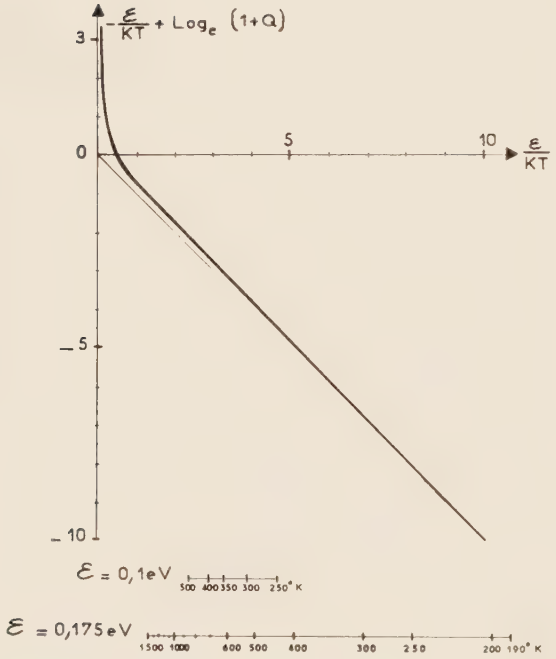


FIG. 32

Logarithme népérien de $(1 + Q)\exp\left[-\frac{\varepsilon}{KT}\right]$ en fonction de $\frac{\varepsilon}{KT}$

(L'axe des abscisses a été gradué en températures pour $\varepsilon = 0{,}1$ eV et $\varepsilon = 0{,}175$ eV.)

C) Comparaison du résultat théorique avec nos résultats expérimentaux obtenus par diffusion de l'hydrogène dans un acier extra-doux recuit

Les positions d'équilibre généralement admises pour l'hydrogène dans le fer et les aciers extra-doux sont les positions tétraédrales [59]. Pour ces positions on a $\Lambda = 1$ Å. Par ailleurs, nous avons montré expérimentalement que, pour le phénomène de diffusion pendant le chargement cathodique, $\varepsilon = 0{,}1$ eV (chapitre V) tandis que, pour celui de diffusion après le chargement cathodique, $\varepsilon = 0{,}175$ eV (chapitres X et XI).

Notre étude théorique précédente nous donne alors pour ce second type de diffusion $D_0 = 3{,}08.10^{-4}$ cm²/s, résultat en excellent accord avec notre valeur expérimentale $D_0 = 3{,}11.10^{-4}$ cm²/s. Par contre, pour le phénomène de diffusion pendant le chargement cathodique, une légère divergence entre les deux résultats est apparue. En effet, l'expression théorique du coefficient de diffusion nous a donné :

$D_0 = 2{,}33 \cdot 10^{-4}$ cm²/s et $D_{25°} = 47 \cdot 10^{-7}$ cm²/s,

alors que nos valeurs expérimentales sont :

$D_0 = 1{,}48 \cdot 10^{-4}$ cm²/s et $D_{25°} = 30 \cdot 10^{-7}$ cm²/s

Malgré toutes les précautions prises pour déterminer le coefficient de diffusion de l'hydrogène pendant le chargement cathodique de tubes en acier extra-doux, on peut cependant admettre que la valeur obtenue est une valeur par défaut. En effet, l'obtention rapide de la stabilité des conditions de surface est très délicate. L'amélioration des techniques expérimentales a entraîné et entraînera, sans doute encore, une augmentation de la valeur obtenue pour le coefficient de diffusion.

D) Conclusion

D'après nos résultats expérimentaux on peut conclure que notre étude théorique conduit à une expression satisfaisante du coefficient de diffusion. Nous avons donc tracé, sur la figure 33, les droites représentant le logarithme du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température pour diverses valeurs de l'énergie d'activation ε. Ces droites correspondent à la diffusion de l'hydrogène dans un réseau polycristallin tel que les positions

d'équilibre se trouvent à $\Lambda = 1$ Å de leurs plus voisines (cas du fer).

Par ailleurs, on remarque, sur l'expression théorique (17), que le coefficient de diffusion d'un gaz dans un réseau polycristallin est apparemment inversement proportionnel à la racine carrée de la masse atomique du gaz dans la mesure où, évidemment, la diffusion interstitielle est possible [60 à 62]. Ceci impose que les particules diffusantes soient ionisées et de très faible nombre atomique. En réalité, le coefficient de diffusion, dans un réseau polycristallin donné, décroît plus rapidement que $1/\sqrt{m}$ car, en fait, l'énergie d'activation ε croît avec le rayon des particules diffusantes.

Enfin, pour des substances écrouies, dans lesquelles l'isotropie par compensation réciproque a disparu du fait de l'existence d'une texture d'écrouissage, la diffusion peut devenir anisotrope et, par là même, l'énergie d'activation de la diffusion est fonction de la direction. En particulier, une structure cubique tétragonalisée présentera une énergie d'activation plus faible et un coefficient de diffusion plus grand dans des directions perpendiculaires à une face rectangle.

FIG. 33

Coefficient de diffusion D en fonction de l'inverse de la température pour différentes valeurs de l'énergie d'activation ε de ce phénomène. ($m = 1{,}67 \cdot 10^{-24}$ g (proton), $\Lambda = 1$ Å.)

XV. — DIFFUSION D'UN INTERSTITIEL DANS UNE STRUCTURE POLYCRISTALLINE EN PRÉSENCE D'UN CHAMP ÉLECTRIQUE

A) Flux d'interstitiel dans le sens du champ électrique

L'expression générale du flux d'interstitiel est donnée par la relation (XIII, 7) dans laquelle $\overline{X}$ est différent de zéro en présence d'un champ électrique $\mathcal{E}$ parallèle à Ox. Dans ce cas, cette expression du flux, limitée aux deux premiers termes, s'écrit :

$$F(x) = X\,C(x) - \frac{\overline{X^2}}{2}\frac{\partial C(x)}{\partial x} \qquad (1)$$

Etudions donc l'influence du champ électrique $\mathcal{E}$ sur les valeurs de $\overline{X}$ et de $\overline{X^2}$ pour des particules élémentaires diffusantes de charge e. La présence de ce champ entraîne que toutes les positions d'équilibre, pour les particules diffusantes, sont entourées par des barrières de potentiel dont les hauteurs sont comprises entre :

$$E_1 = \varepsilon - \frac{\Lambda\, e\, \mathcal{E}}{2} \qquad (2)$$

et

$$E_2 = \varepsilon + \frac{\Lambda\, e\, \mathcal{E}}{2} \qquad (3)$$

Les particules situées à un instant donné dans un plan d'abscisse constante x ne pourront quitter leur position d'équilibre, avec la même probabilité dans toutes les directions, que si leur énergie est supérieure à E_2. Par contre, si leur énergie est inférieure à E_1, elles ne quitteront pas leur position d'équilibre. Dans les cas intermédiaires $E_1 < E < E_2$, les particules ne quitteront leur position d'équilibre que dans des directions d_θ formant avec Ox un angle θ inférieur à une valeur α. Cette valeur α, comprise entre 0 et π, représente l'angle, avec le vecteur $\overrightarrow{Ox}$, du vecteur $\overrightarrow{AB}$ reliant deux positions d'équilibre voisines,

telles que la barrière de potentiel les séparant dans le sens $\overrightarrow{AB}$ soit égale à E. On a alors la relation :

$$E = \varepsilon - e\,\mathcal{E}\,\frac{\Lambda}{2}\cos\alpha \qquad (4)$$

Comme par ailleurs :

$$\varepsilon = \frac{E_1 + E_2}{2} \quad \text{et} \quad \Lambda\, e\,\mathcal{E} = E_2 - E_1$$

on peut écrire :

$$\cos\alpha = \frac{E_1 + E_2 - 2E}{E_2 - E_1} \qquad (5)$$

Par conséquent, si une particule a une énergie égale à E, elle partira dans la direction d_θ avec une probabilité $\mathcal{P}_{\theta,E}d\theta$ proportionnelle à l'angle solide :

$$\mathcal{P}_{\theta,E}\,d\,\theta = \frac{2\pi\sin\theta\,d\,\theta}{\int_0^\alpha 2\pi\sin\theta\,d\,\theta} = \frac{\sin\theta\,d\,\theta}{1-\cos\alpha} \qquad (6)$$

Pour de telles particules, le chemin moyen parcouru au cours d'un bond, dans la direction des x positifs, est donc :

$$\lambda_E = \int_0^\alpha \Lambda\cos\theta\,.\,\mathcal{P}_{\theta,E}\,d\,\theta = \frac{\Lambda}{2}\,(1+\cos\alpha) \qquad (7)$$

et pour l'ensemble des particules ce chemin devient :

$$\lambda = \int_{E_1}^{E_2} \lambda_E\,\mathcal{F}(E)\,d\,E \qquad (8)$$

Finalement, la valeur moyenne $\overline{X}$ de X s'écrit :

$$\overline{X} = \nu\,\lambda = \frac{\nu\,\Lambda}{2}\int_{E_1}^{E_2}(1+\cos\alpha)\,\mathcal{F}(E)\,dE \qquad (9)$$

En remplaçant $\mathcal{F}(E)\,dE$ par son expression (XIV, 2) et $\cos\alpha$ par (XV,5) on obtient :

$$\overline{X} = \frac{2\pi\,\nu\,\Lambda}{(\pi\,K\,T)^{3/2}} \times \int_{E_1}^{E_2}\frac{E_2 - E}{E_2 - E_1}\sqrt{E}\exp\left(-\frac{E}{K\,T}\right)dE \qquad (10)$$

Or, les champs électriques réalisables dans les métaux étant assez faibles,

$$\frac{E_2 - E_1}{K\,T} = \frac{\Lambda\,e\,\mathcal{E}}{K\,T}$$

est petit (voir chapitre XVII).

L'intégration de (10) se simplifie donc et nous donne :

$$\overline{X} = \frac{\nu\,\Lambda}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{\varepsilon}{K\,T}}\,\exp\left(-\frac{\varepsilon}{K\,T}\right)\cdot\frac{\Lambda\,e\,\mathcal{E}}{K\,T} \qquad (11)$$

Avec l'approximation admise précédemment (Q négligeable) et compte tenu des expressions (XIV, 8) et (XIV, 14), $\overline{X}$ prend la forme :

$$\overline{X} = \frac{3\,e\,\mathcal{E}}{K\,T}\,D \qquad (12)$$

Un calcul analogue nous donne :

$$\overline{X^2} = \frac{\mathcal{P}\,\Lambda^2\,\nu}{3}\left(1 + \frac{4}{3}\frac{\Lambda\,e\,\mathcal{E}}{K\,T}\right) = 2\,D\left(1 + \frac{4}{3}\frac{\Lambda\,e\,\mathcal{E}}{K\,T}\right) \qquad (13)$$

Les champs électriques les plus puissants que l'on puisse réaliser dans les métaux ont donc des effets négligeables sur $\overline{X^2}$.

Dans cette étude nous n'avons pas considéré la probabilité exprimant qu'il existe au moins une direction d_θ à l'intérieur du cône de demi-angle au sommet α. En effet, cette probabilité est en moyenne voisine de un et elle n'apporte sur le résultat final qu'une légère modification.

En conclusion, l'expression (1) du flux, dans le sens du champ électrique, peut s'écrire :

$$F = -D\left[\frac{\partial C}{\partial x} - \frac{3\,e\,\mathcal{E}}{K\,T}\,C\right] \qquad (14)$$

B) Equation de la diffusion plane dans le sens du champ électrique

En établissant le bilan des particules qui entrent et qui sortent de l'espace compris entre les plans d'abscisse x et $x + dx$, pendant l'unité de temps, on obtient l'équation de la diffusion plane dans le sens du champ électrique :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{3\,e\,\mathcal{E}}{K\,T}\frac{\partial C}{\partial x}\right] \qquad (15)$$

QUATRIEME PARTIE

Action d'un champ électrique sur la diffusion de l'hydrogène

XVI. — INTRODUCTION

Une étude théorique basée sur les déplacements au hasard et la statistique classique de Maxwell-Boltzmann nous a permis d'établir, dans le cas de la diffusion d'interstitiels, la relation existant entre le coefficient de diffusion D et l'énergie d'activation ε (XIV, 17). En l'absence de champ électrique appliqué, cette relation est vérifiée d'une façon satisfaisante par nos résultats expérimentaux, donnés aux chapitres V, X et XI, correspondant aux phénomènes de diffusion, pendant et après le chargement cathodique en hydrogène d'éprouvettes en acier extra-doux.

En présence d'un champ électrique appliqué, nous avons déterminé l'équation de la diffusion (XV, 15) et avons essayé de la vérifier dans les deux mêmes cas expérimentaux.

XVII. — ACTION D'UN CHAMP ÉLECTRIQUE PENDANT LE CHARGEMENT CATHODIQUE

Afin de mettre en évidence l'influence d'un champ électrique sur la diffusion de l'hydrogène dans un acier extra-doux à la température ambiante, nous avons fait de nombreux essais utilisant des éprouvettes cylindriques coudées (fig. 34 et 37) réalisées dans le même acier que précédemment, puis recuites pendant une heure à 900°. Pendant le chargement cathodique, ces éprouvettes sont traversées, soit totalement, soit partiellement, par un courant électrique I qui est la manifestation extérieure de la création, dans le métal, d'un champ électrique axial :

$$\mathcal{E} = \rho\ \delta$$

où ρ désigne la résistivité de ce métal. Du fait de leur forme, ces éprouvettes permettent de comparer les quantités d'hydrogène se trouvant, au bout d'un temps t, dans deux tronçons symétriques où le champ électrique est de sens opposé. Dans le but d'éviter un échauffement du métal qui faciliterait la désorption de l'hydrogène et pourrait créer un gradient thermique, nous avons limité le courant électrique I à une valeur telle que la densité de courant δ soit de 1 A/mm².

Pour nos conditions expérimentales :

$$\rho = 8{,}7 \cdot 10^{-6}\ \Omega \cdot \text{cm}$$

$$\mathcal{E} = 8{,}7 \cdot 10^{-4}\ \text{V/ cm}$$

$$\frac{E_2 - E_1}{K\,T} = \frac{\Lambda\, e\, \mathcal{E}}{K\,T} = 10^{-9}$$

Après le chargement cathodique en hydrogène, avec une densité de courant de 0,5 A/dm², l'éprouvette est laissée en attente dans l'air liquide. Elle est ensuite tronçonnée, et les différents éléments introduits dans le tube de dégazage de notre appareil décrit au chapitre IX afin de déterminer la quantité d'hydrogène qu'ils contenaient.

A) Eprouvettes entièrement traversées par un courant électrique I

Ces éprouvettes, schématisées sur la figure 34, possèdent aux deux extrémités des tronçons A A' et B B' de même longueur l que l'on rend imperméables à l'hydrogène, aussi bien pour la désorption que pour l'absorption,

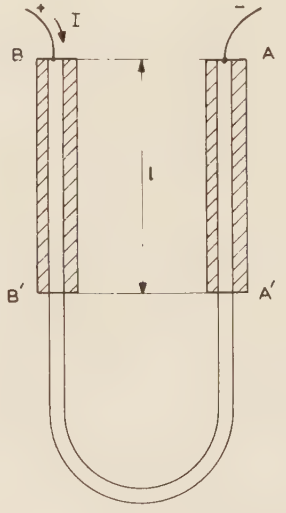


FIG. 34

Eprouvette cylindrique coudée entièrement traversée par un courant électrique I.

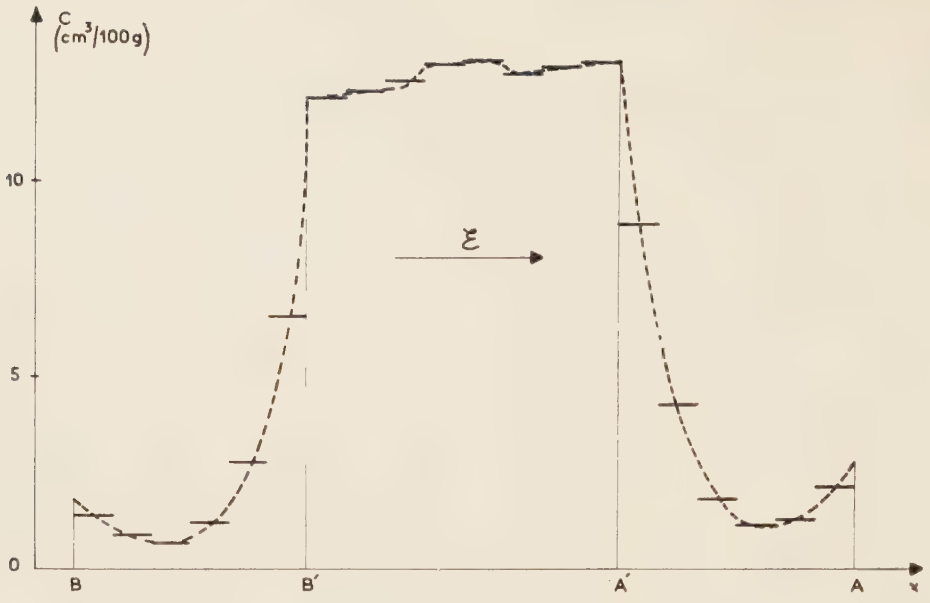


FIG. 35

Courbe expérimentale représentant les quantités d'hydrogène par 100 g de fer dans l'éprouvette schématisée sur la figure 34 (t = 150 h).

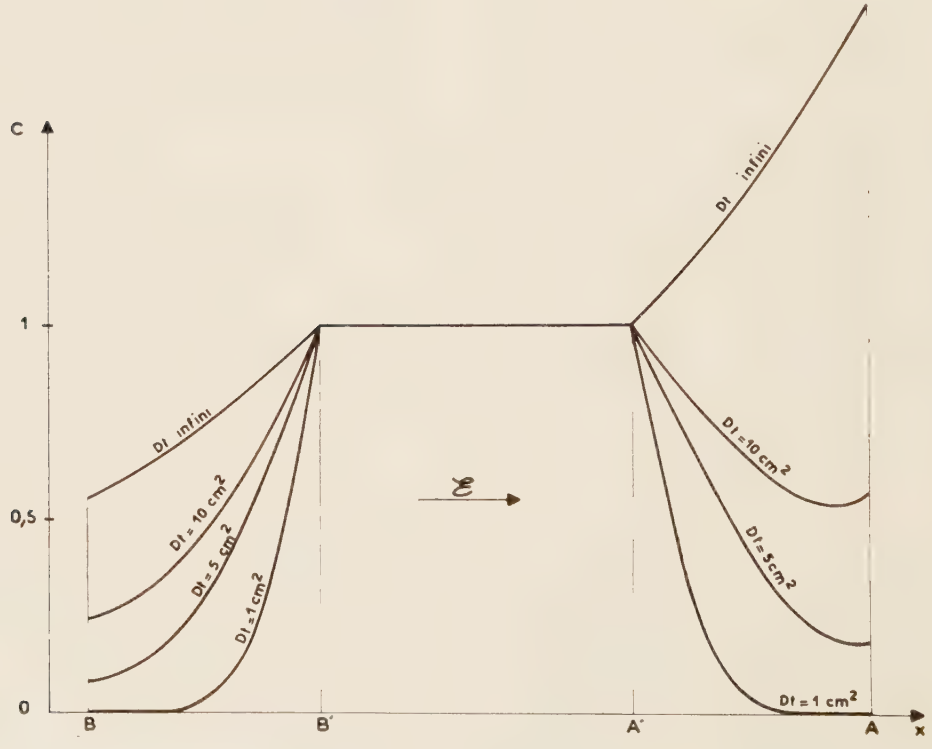


FIG. 36

Courbes théoriques représentant la concentration en hydrogène dans l'éprouvette (fig. 34) à divers instants t (a = 0,1 cm^{-1}, l = 6 cm).

en les recouvrant d'araldite, puis de paraffine. Seule, la partie A' B', préalablement polie électrolytiquement, est chargée cathodiquement en hydrogène. Trois séries d'expériences sont réalisées avec des durées différentes de chargement : 16 heures, 60 heures et 150 heures. Dans les trois cas, le phénomène a la même allure mais il est surtout sensible pour l'expérience durant 150 heures étant donné la longueur relativement grande (l = 6 cm) choisie pour A A' et B B'. C'est donc pour cette durée que l'on a représenté, sur la figure 35, la concentration en hydrogène, déduite de nos mesures de dégazage, en fonction de l'abscisse x repérant le point considéré dans l'éprouvette.

Afin de pouvoir interpréter ces résultats, nous avons fait une étude théorique à partir de l'équation (XV, 15) de la diffusion en présence d'un champ électrique :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - a \frac{\partial C}{\partial x} \right]$$

avec $$a = \frac{3 e \mathcal{E}}{K T}$$

Dans le cas particulier de notre étude (a = 0,1 cm^{-1}, l = 6 cm) les conditions initiales et aux limites sont :

$$C(x, o) = 0 \qquad \forall |x| \in]o, l]$$

$$\left.\begin{array}{l} C(o, t) = C_o \\ \dfrac{\partial}{\partial x} [C(x, t)] = a C(x, l) \text{ pour } x = \pm l \end{array}\right\} \forall t \geqslant 0$$

L'intégration mathématique conduisant à une expression complexe et difficilement exploitable, nous avons préféré déterminer $C(x, t)$, point par point, au moyen d'un calculateur électronique. Il est cependant à remarquer que l'état des concentrations, en régime permanent, a une forme simple :

$$C(x) = C_o \exp(ax)$$

qu'il peut être intéressant de considérer. Sur la figure 36 nous avons tracé plusieurs courbes théoriques $C(x)$ pour diverses valeurs du produit Dt.

La comparaison de nos résultats expérimentaux et théoriques nous conduit à faire les deux remarques suivantes :

1° La quantité totale d'hydrogène du côté A A' est plus importante que celle contenue du côté B B', ce qui est en bon accord avec la théorie. Cet interstitiel diffuse donc plus dans le sens du champ électrique que dans le sens opposé et ce phénomène est un argument en faveur de la diffusion sous forme protonique. Cette hypothèse est admise à présent par bien des auteurs, à cause notamment des dimensions comparées du proton (10^{-4} Å), de l'atome d'hydrogène (1,1 Å) et du plus petit intervalle interatomique dans la maille du fer α (2,58 Å).

2° Une augmentation de la concentration en hydrogène se manifeste aux deux extrémités A et B. Ce résultat pourrait être dû à l'effet Ludwig-Soret [63], effet qui, d'ailleurs, a déjà été constaté dans le cas de la diffusion du carbone dans un acier extra-doux, sous l'action d'un champ électrique créant aux deux extrémités un gradient de température [61].

B) Eprouvettes partiellement traversées par un courant électrique I

Ces éprouvettes, schématisées sur la figure 37, sont semblables à celles de la figure 34 à la différence près que la sortie du courant I n'est plus en A, mais en A_1, situé entre A et A' (A' A_1 = l et A' A = L). Après un chargement de la zone A'B' pendant 150 heures, l'éprouvette a été tronçonnée, puis dégazée. La concentration en hydrogène, déduite de nos mesures de dégazage, est représentée sur la figure 38 en fonction de la coordonnée d'espace x.

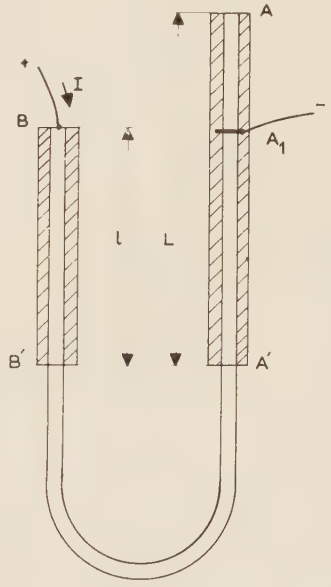


Fig. 37

Eprouvette cylindrique coudée partiellement traversée par un courant électrique I.

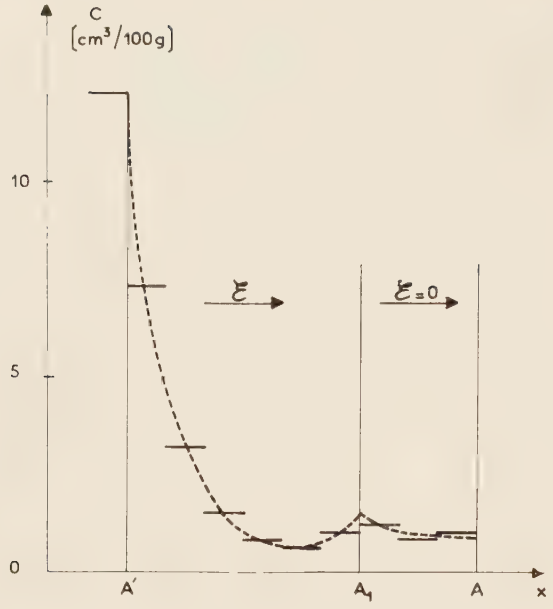


FIG. 38

Courbe expérimentale représentant les quantités d'hydrogène par 100 g de fer dans l'éprouvette schématisée sur la figure 37 (t = 150 h).

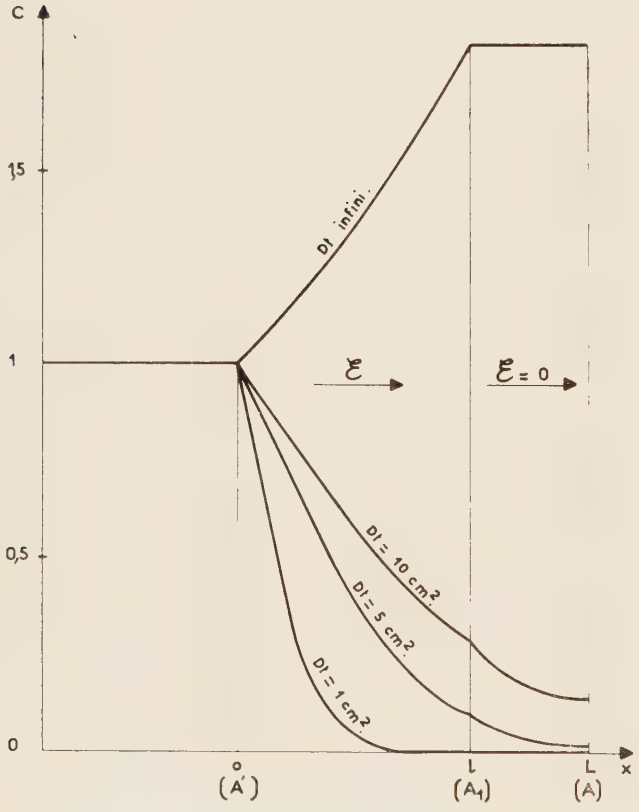


FIG. 39

Courbes théoriques représentant la concentration en hydrogène dans l'éprouvette (fig. 37) à divers instants t (a = 0,1 cm^{-1}, l = 6 cm et L = 9 cm).

L'étude théorique parallèle nous a conduit à déterminer l'intégrale $C_1(x, t)$ de l'équation de la diffusion en présence d'un champ électrique avec, comme précédemment, a = 0,1 cm^{-1} dans l'intervalle $[0, l]$, ainsi que l'intégrale $C_2(x, t)$ de l'équation classique de la diffusion ($a = 0$) dans l'intervalle $[l, L]$.

Les conditions initiales et aux limites sont:

$$\begin{cases} C_1(x, o) = 0 & \forall\, x \in\,]o, l] \\ C_2(x, o) = 0 & \forall\, x \in [l, L] \end{cases}$$

$$\left.\begin{array}{l} C_1(o, t) = C_o \\ C_1(l, t) = C_2(l, t) \\ \dfrac{\partial}{\partial x}[C_1(x, t)] - a\, C_1(x, t) \\ \quad = \dfrac{\partial}{\partial x}[C_2(x, t)] \text{ pour } x = l \\ \dfrac{\partial}{\partial t}[C_2(x, t)] = 0 \text{ pour } x = L \end{array}\right\} \forall\, t \geqslant 0$$

Sur la figure 39, plusieurs courbes théoriques $C(x)$, déterminées point par point au moyen d'un calculateur électronique, ont été tracées pour diverses valeurs du produit Dt avec l = 6 cm et L = 9 cm.

De la comparaison des courbes théoriques et expérimentales, on tire les mêmes conclusions que précédemment et on remarque de plus qu'il y a une remontée de la concentration en $x = l$.

XVIII. — ACTION D'UN CHAMP ÉLECTRIQUE APRÈS LE CHARGEMENT CATHODIQUE

Des éprouvettes cylindriques de 8 mm de diamètre et de 10 cm de longueur, préalablement recuites, puis polies, sont chargées électrolytiquement en hydrogène pendant 24 heures afin d'obtenir en tout point une concentration pratiquement constante. Après un tel chargement elles sont recouvertes, soit d'araldite, soit de picéïne, dans le but d'éviter toute désorption d'hydrogène, puis elles sont soumises à l'action d'un champ électrique $\mathcal{E}$ qui a la même valeur qu'au chapitre XVII, soit 8,7 . 10^{-4} V/cm. L'action de ce champ est, suivant les essais, de 150 heures ou de 300

heures. Les éprouvettes sont ensuite tronçonnées, puis dégazées. Contrairement aux expériences précédentes, il n'a pas été constaté dans ce cas de variation significative pour la concentration en fonction de l'abscisse. Ce résultat est dû au fait qu'à la température ambiante le coefficient de diffusion, après le chargement cathodique, est pratiquement dix fois plus faible que le même coefficient pendant le chargement cathodique. Il aurait donc fallu, afin de mettre en évidence une éventuelle action du champ électrique, considérer des temps de maintien de ce champ de l'ordre de 2 à 3 mois. De telles durées pour une expérience, compte tenu de la fugacité de l'hydrogène, ne pouvaient raisonnablement conduire à une interprétation sûre du résultat et n'ont donc pas été réalisées.

Conclusions générales

L'étude de la désorption de l'hydrogène à travers une paroi cylindrique de fer ou d'acier doux recuits a mis en évidence deux types de piégeage dans les défauts cristallins. Le premier, dû à des variations du courant d'électrolyse, est réversible; quant au second, par rapport à des arrêts de ce courant, il est irréversible. En conséquence, l'hydrogène étant en grande partie piégé lors du dégazage par élévation thermique d'échantillons préalablement chargés cathodiquement, il est normal que pour ce phénomène l'énergie d'activation (ε = 0,175 eV) soit plus grande que pour celui correspondant à la diffusion pendant le chargement cathodique (ε = 0,1 eV).

Parallèlement, les valeurs obtenues à 25° pour le coefficient de diffusion sont respectivement $3{,}4 \cdot 10^{-7}$ cm²/s et $30 \cdot 10^{-7}$ cm²/s. Nous avons montré que ces valeurs sont en assez bon accord avec notre expression théorique du coefficient de diffusion pour les deux énergies d'activation ci-dessus.

Par ailleurs, on remarque que les points représentant les valeurs obtenues dans cette étude pour le logarithme du coefficient de diffusion pendant le chargement cathodique, en fonction de l'inverse de la température, se trouvent pratiquement alignés avec ceux obtenus à haute température par plusieurs auteurs [19 à 21]. Il est donc possible que l'hydrogène piégé par l'arrêt du courant d'électrolyse reprenne, par activation thermique, sa position interstitielle à l'intérieur du réseau. Nous pouvons cependant affirmer que, suivant nos techniques expérimentales, ce changement de position n'a pas lieu pour des températures inférieures à 450° et qu'en particulier aucune variation du coefficient de diffusion aux environs de 200° n'a été constatée contrairement aux résultats de E. W. Johnson et M. L. Hill [17]. Cette divergence des résultats provient vraisemblablement de leur mode d'introduction de l'hydrogène qui est réalisé soit par « chargement thermique » à 1 370° sous 1 atm., soit par « chargement sous pression » à 600° sous 140 atmosphères.

De plus, l'influence de l'écrouissage, sur le temps τ a été mise en évidence. Nous insistons à nouveau sur l'importance de ce résultat qui montre quantitativement que l'état de saturation à l'intérieur d'un échantillon très écroui est considérablement plus long à atteindre que le même état à l'intérieur d'un échantillon recuit.

Enfin, nous avons établi l'équation de la diffusion en présence d'un champ électrique. Par comparaison des courbes obtenues au cours de nos expériences et des courbes théoriques, nous avons pu justifier les hypothèses jusqu'à présent admises sur l'état protonique de l'hydrogène diffusant dans le réseau du fer.

Bibliographie

1. Cailletet. — C. R. Acad. Sc. France, *56* (1863), 847.

2. Riabov, Geld. — *Troudy Komiss. Anal. Khim*, Akad. Naouk, SSSR, *10* (1960), 37.

3. J.-G. Morlet, H. H. Johnson et A. R. Troiano. — *J. Iron Steel Inst.* (mai 1958), 37.

4. P. Bastien. — C. R. Acad. Sc. France, *220* (1945), 820.

5. P. Azou. — Thèse de Docteur ès Sc., Paris (1952).

6. L. Moreau, G. Chaudron et A. Portevin. — C. R. Acad. Sc. France, *214*, 554.

7. P. Bastien. — *Revue Métallurgie* (1940), 225.

8. E. P. Klier, B. B. Muvdi et G. Sachs. — *J. Metals* (janv. 1957), 106.

9. J. D. Hobson et C. Sykes. — *J. Iron Steel Inst.* (nov. 1951), 209.

10. J. H. Andrew, H. Lee, H. K. Lloyd et W. Stephenson. — *J. Iron Steel Inst.* (juin 1947), 208.

11. J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien. — C. R. Acad. Sc. France, 248 (1959), 1816.

12. R. C. Frank, E. Swets et L. Fry. — *J. Appl. Phys., 29* (1958), 892.

13. H. Veysseyre, P. Azou et P. Bastien. — C. R. Acad. Sc. France, *254* (1962), 281.

14. J. Plusquellec, H. Veysseyre, P. Azou et P. Bastien. — C. R. Acad. Sc. France, *255* (1962), 518.

15. J. Plusquellec, H. Veysseyre, P. Azou et P. Bastien. — C. R. Acad. Sc. France, *256* (1963), 4213.

16. Richard et M. Barrer. — *Trans. Faraday Soc., 36* (1940), 1242.

17. E. W. Johnson et M. L. Hill. — *Trans. A.I.M.M.E., 218* (1960), 1104.

18. J. D. Hobson. — *J. Iron Steel Inst.* (août 1958), 315.

19. T. M. Stross et F. C. Tompkins. — *J. Chem. Soc.* (1956), 230.

20. C. Sykes, H. H. Burton et C. C. Gegg. — *J. Iron Steel Inst., 156* (1947), 155 et 171.

21. W. Geller et T. H. Sun. — *Arch. Eisenhüttenw., 21* (1950), 423.

22. B. Baranowski, Szklarska, et M. Smialowski. — *Bull. Acad. Polon. des Sc., 5* (1957), 191.

23. J. Plusquellec. — Mém. Sc. *Métallurgie, 57* (1960), 215.

24. L. S. Darken. — Symposium Nat. Phys. Lab. (juin 1958).

25. N. J. Petch. — *Phil. Mag., 1* (1956), 331.

26. E. W. Johnson et M. L. Hill. — *Trans. A.I.M.M.E., 215* (1959), 717.

27. J. E. Werner et H. M. Davis. — *Trans. A.S.M., 53* (1961), 853.

28. F. de Kazinczy. — *Acta Met., 7* (1959), 706.

29. F. Garofallo, Y. T. Chou et V. Ambegaokar. — *Acta Met., 8* (1960), 504.

30. P. Bastien et P. Azou. — C. R. Acad. Sc. France, *229* (1949), 549.

31. H. Veysseyre, P. Azou et P. Bastien. — Mém. Sc. *Revue Mét., 61* (1964), 203.

32. J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien. — C. R. Acad. Sc. France, *246* (1958), 3454.

33. J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien. — Symposium sur la diffusion, Saclay (juillet 1958).

34. J. Snoek. — *Physica, 6* (1939), 591.

35. T. Kê. — *Phys. Rev., 16* (1948), 1219.

36. J. Crank. — *Mathematics of Diffusion* (Clarendon Press, Oxford) (1956), 2.

37. H. S. Carslaw et J. C. Jaeger. — *Conduction of heat in solids* (Clarendon Press, Oxford) 2nd edn, 206-207.

38. W. Raczynski. — *Arch. Hutnictwa, 3* (1958), 59.

39. Langmuir. — *J. Amer. Chem. Soc., 40* (1918), 1361.

40. C. J. Smithells. — *Gases and Metals* (Chapman & Hall, London) (1937), 42.

41. J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien. — C. R. Acad. Sc. France, *246* (1958), 3628.

42. Naeser et Dautzenberg. — *Arch. Eisenhüttenw., 36* (1965), 175.

43. Hudson, Riedy et Stragand. — *Corrosion USA, 17* (1961), 334.

44. R. M. Hudson et G. L. Stragand. — *Corrosion USA, 16* (1960), 253.

45. Hudson et Riedy. — *J. America Ceram. Soc., 44* (1961), 467.

46. H. Veysseyre, P. Azou et P. Bastien. — C. R. Acad. Sc. France, *260* (1965), 5879.

47. Gray et Mathews. — *Treatise on Bessel Functions*, 2nd edn (1922), 82. (Théor. X.)

48. G. Petiau. — *Théorie des fonctions de Bessel* (1955), 133-134 et 269.

49. J. Crank. — *Mathematics of Diffusion* (Clarendon Press, Oxford) (1956), 78.

50. J. Bleton, S. Mischonsniky, G. Coin et P. Bastien. — *Rev. Métallurgie, 48* (1951), 471.

51. A. D. Le Claire. — *The Philosophical Magazine* (sept. 1958).

52. L. de Broglie. — *Eléments de Théorie des quanta et de Mécanique ondulatoire.* (Gauthier-Villars), III (1953), 285 et 289.

53. A. Einstein. — *Ann. Physik, 17* (1905), 549.

54. J. Bardeen et C. Herring. — *Atom Movements* (A.S.M.) (1951).

55. J. Compaan et Y. Haven. — *Trans. Far. Soc., 52* (1956), 786.

56. A. D. Le Claire et A. B. Lidiard. — *Phil. Mag., 1* (1956), 518.

57. F. Seitz. — *Théorie Moderne des Solides* (Masson) (1949), 553.

58. S. Glasstone, K. J. Laidler et H. Eyring. — *Theory of rate processes* (McGraw-Hill, New-York) (1941), 186.

59. J. Plusquellec. — Thèse d'Ingénieur-Docteur, Paris (1959).

60. R. C. Frank, R. W. Lee et R. L. Williams. — *J. Appl. Phys.*, USA, *29* (1958), 898.

61. P. Laurent. — *Métaux et Corrosion, 299* et *300* (1950).

62. Johnson. — *Metals Technology* (1946), T. P. n° 2007.

63. W. Jost. — *Diffusion* (Academic Press Inc., New-York) (1952), 489.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Supraconductivité des métaux et alliages métalliques

Vu et approuvé :

Paris, le 27 janvier 1966

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

Extrait de " Métaux, Corrosion, Industrie ", nº 493, septembre 1966, et 495, novembre 1966

IMP. DU COMMERCE - ST-GERMAIN-EN-LAYE